

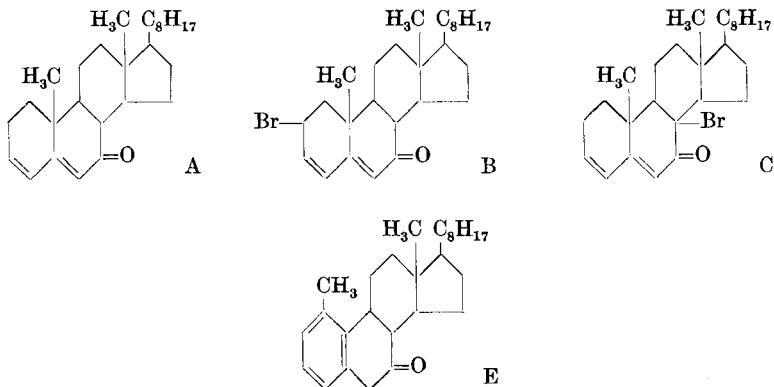
190. Vom $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien-7-on abgeleitete Verbindungen

(Berichtigung)

von P. Karrer und A. R. Naik.

(25. VIII. 53.)

Durch Einwirkung von Bromsuccinimid auf $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien-7-on (A) hatten wir vor einiger Zeit¹⁾ ein Bromierungsprodukt erhalten, für welches die Formeln B und C in Betracht gezogen wurden. Von diesen schien uns B wahrscheinlicher zu sein, weil bei der Entbromung der Verbindung mittels Collidin neben einem gelben Keton vom Smp. 121° ein farbloses Keton vom Smp. 203° entstand, das sich aus dem Keton Smp. 121° beim Erwärmen sehr leicht bildete und für welches die Struktur E in Betracht gezogen worden ist.



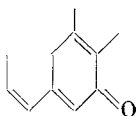
Die genauere Untersuchung des farblosen Ketons vom Smp. 203° hat aber gezeigt, dass Formel E für diese Verbindung nicht richtig sein kann²⁾. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid und Wasserstoff in Essigester-Äther-Lösung nahm sie sehr schnell 4 Mol Wasserstoff auf, und das Infrarotspektrum³⁾ zeigt Banden bei den Wellenzahlen 1664, 1639 und 1610 cm^{-1} , ausserdem bei 960 cm^{-1} und 830 cm^{-1} . Dieses Verhalten des Ketons vom Smp. 203° steht in Über-

¹⁾ P. Karrer & A. R. Naik, *Helv.* **32**, 2392 (1953).

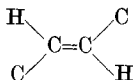
²⁾ Die Wiederaufnahme der Untersuchung erfolgte auf Grund einer Diskussion mit Hr. Dr. A. Dreiding.

³⁾ Für die Aufnahme und Diskussion des IR.-Spektrums danken wir Herrn Prof. H. Günthard (ETH. Zürich).

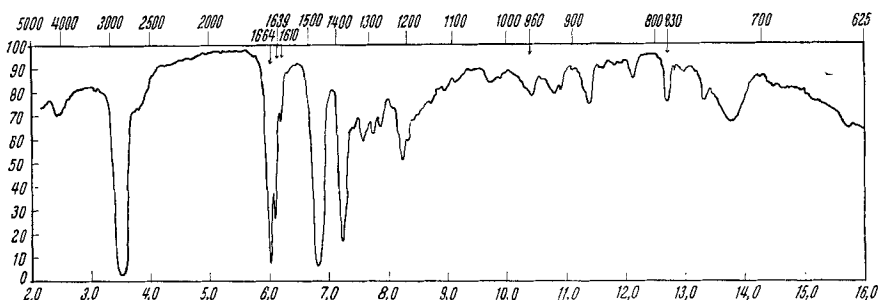
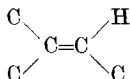
einstimmung mit Formel F. Die den Wellenzahlen 1664, 1639 und 1610 cm^{-1} entsprechenden Banden sind durch das Chromophor



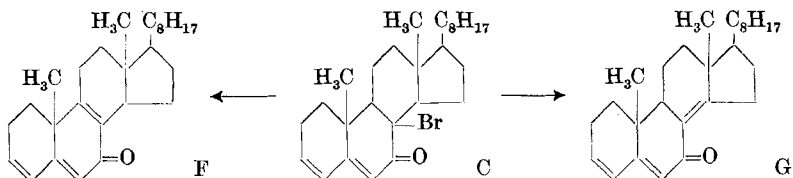
bedingt, die Bande bei 960 cm^{-1} durch



und die Bande 830 cm^{-1} durch



Für das gelbe Keton vom Smp. 121° ist dann Formel G sehr wahrscheinlich, und dem Bromierungsprodukt des $\Delta^{3;5}$ -Cholestadien-7-ons muss demnach nicht Formel B, sondern C zuerteilt werden. Aus diesem bilden sich bei der Entbromung mit Collidin die Ketone F ($\Delta^{3;5;8(9)}$ -Cholestatrien-7-on) und G ($\Delta^{3;5;8(14)}$ -Cholestatrien-7-on), von denen letzteres, als das weniger beständige, durch Erwärmen leicht in ersteres übergeht.



Zürich, Chemisches Institut der Universität.