

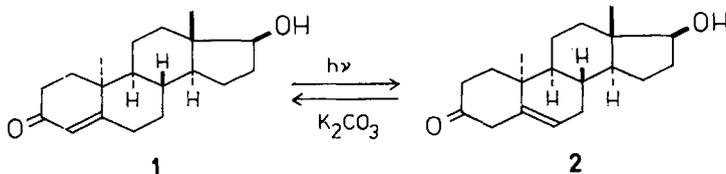
## 70. Photochemische Reaktionen

20. Mitteilung<sup>1)</sup>Zur photochemischen Isomerisierung von 10 $\alpha$ -Testosteron

von H. Wehrli, R. Wenger, K. Schaffner und O. Jeger

(30. I. 63)

Das kürzlich in unserem Laboratorium synthetisierte 10 $\alpha$ -Testosteron (**1**)<sup>2)</sup> wurde in *t*-Butanol-Lösung mit dem vollen Licht eines Quecksilber-Hochdruckbrenners bestrahlt. Aus dem dabei angefallenen Gemisch konnten bisher chromatographisch lediglich ca. 22% unverändertes Ausgangsmaterial **1** sowie ca. 21% eines neuen Isomeren abgetrennt werden. Die Struktur **2** dieses Photoproduktes folgt aus dessen spektroskopischen Daten [ $\nu_{max} = 3640, 1712, 1668 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{max} = 213, 293 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 2040, 170$ );  $\delta = \text{u. a. ca. } 5,45$  (undeutlich strukturiertes Vinylproton)]. Diese Zuteilung wird durch das Ergebnis der Behandlung von **2** mit siedender Kaliumcarbonat-Lösung gestützt, bei der quantitativ das  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ausgangsketon **1** erhalten wurde.



Die photochemisch induzierte Wanderung der Doppelbindung von **1** von der  $\Delta^4$ - in die  $\Delta^5$ -Stellung erinnert an analoge Isomerisierungen, die bei der UV.-Bestrahlung von einigen anderen  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen beobachtet worden sind<sup>3)</sup>. Sie muss im vorliegenden Fall entweder auf eine intramolekulare 1,3-Wasserstoffverschiebung von C-6 nach C-4 oder dann auf intermolekulare Austauschvorgänge zurückgeführt werden. In einer ausführlicheren Arbeit über das photochemische Verhalten von 10 $\alpha$ -Testosteron (**1**) werden wir auch über Untersuchungen berichten, die diese Frage betreffen.

Zur Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 2266) zur Verfügung.

**Experimentelles.** – Das NMR.-Spektrum wurde mit einem VARIAN-Spektrographen, Modell A-60, bei 60 Megahertz aufgenommen. Die Smp. sind nicht korrigiert und wurden in evakuierten Kapillaren im Ölbad bestimmt. Die spez. Drehung wurde im 1-dm-Rohr in  $\text{CHCl}_3$  gemessen.

<sup>1)</sup> 19. Mitt.: Helv. 46, 320 (1963).

<sup>2)</sup> R. WENGER, H. DUTLER, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 45, 2420 (1962).

<sup>3)</sup> Dazu zählen z. B. die Ergebnisse der UV.-Bestrahlung von 2,2,3-Trimethyl- $\Delta^3$ -hexenon-(5) und 1-Acetyl-cyclohexen-(1) [R. Y. LEVINA, V. N. KOSTIN & P. A. GEMBITSKIĬ, Ž. obšč. Chim. 29, 2456 (1959), Chem. Abstr. 54, 9796 f (1960)],  $\alpha$ -Jonon [M. MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON & P. LEGENDRE, Bull. Soc. chim. France 1961, 1509],  $\beta$ -Jonon [P. DE MAYO, J. B. STOTHERS & R. W. YIP, Canad. J. Chemistry 39, 2135 (1961)] und Crotonaldehyd [C. A. McDOWELL & S. SIFNIADES, J. Amer. chem. Soc. 84, 4606 (1962)]; vgl. dazu auch N. C. YANG & C. RIVAS, *ibid.* 83, 2213 (1961), und P. DE MAYO & S. T. REID, Quart. Reviews 15, 393 (1961).

UV.-Bestrahlung von 10 $\alpha$ -Testosteron (1). Eine Lösung von 950 mg Substanz in 500 ml *t*-Butanol wurde 72 Std. mit einem Hochdruckbrenner Q 81 (QUARZLAMPEN GMBH, Hanau) in einem zentral angeordneten, wassergekühlten Quarzfinger bei Zimmertemperatur bestrahlt. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der ölige Rückstand an 24 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt. III) chromatographiert. Mit Benzol wurden 197 mg kristallines 3-Oxo-17 $\beta$ -hydroxy- $\Delta^5$ -10 $\alpha$ -androgen (2) eluiert. Smp. nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton-Petroläther 173–174°.  $[\alpha]_D = -119^\circ$  ( $c = 0,66$ ). IR.-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu_{max} = 3640, 1712, 1668 \text{ cm}^{-1}$ . UV.-Spektrum (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH):  $\lambda_{max} = 213, 293 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 2040, 170$ ). NMR.-Spektrum (7% in CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0,77, 1,48$  (2 Singlette) CH<sub>3</sub>-18 und -19; ca. 5,45 (undeutlich strukturiert) CH-6.

C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 79,12 H 9,79% Gef. C 79,17 H 9,90%

Mit Benzol-Äther-(9:1)-Gemischen isolierte man 213 mg unverändertes Ausgangsmaterial (1).

Behandlung von 3-Oxo-17 $\beta$ -hydroxy- $\Delta^5$ -10 $\alpha$ -androgen (2) mit Kaliumcarbonat. 25 mg Substanz wurden 1 Std. mit 10 ml gesättigter methanolischer K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung in der Siedehitze behandelt. Die erkaltete Lösung wurde auf Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Man erhielt 24 mg Kristalle vom Smp. 142–144° nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther. Nach Misch-Smp. und Vergleich der UV.- und IR.-Spektren lag 10 $\alpha$ -Testosteron (1) vor.

Die Analyse wurde im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die Herren CH. CHYLEWSKI und R. DOHNER besorgten die Aufnahme der NMR.- bzw. IR.-Spektren.

#### SUMMARY

UV-irradiation of 10 $\alpha$ -testosterone (1) in *t*-butanol with a high-pressure mercury lamp yields the  $\Delta^5$ -isomer (2).

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 71. Notiz über die Alkaloide von *Kopsia fruticosa*

von A. Guggisberg, T. R. Govindachari, K. Nagarajan und H. Schmid

(6. II. 63)

In einer vorgängigen Mitteilung hatten wir kurz erwähnt<sup>1)</sup>, dass ein mit kaltem Methanol bereiteter Extrakt aus getrockneten Blättern von *Kopsia fruticosa* (KER.) A. DC. auf Dünnschichtchromatogrammen Flecke zeigte, die dem Decarbomethoxykopsin<sup>1)</sup> und Decarbomethoxy-isokopsin<sup>1)</sup> entsprechen. Wir haben nun einen solchen Extrakt unter ständiger dünnschichtchromatographischer Kontrolle sehr mild aufgearbeitet und dabei die beiden genannten Basen kristallisiert isolieren können. Die Identifikation mit den authentischen Verbindungen erfolgte durch Dünnschichtchromatogramme, Misch-Smp. und IR.-Spektren. Es scheint demnach, dass Decarbomethoxykopsin und Decarbomethoxy-isokopsin in *Kopsia fruticosa* nativ auftreten. Auf der andern Seite ist bekannt, dass Kopsin und vor allem Isokopsin schon unter relativ milden basischen Bedingungen verseift und decarboxyliert werden und dass die decarboxylierten Alkaloide leicht ineinander übergehen können<sup>1)2)</sup>. Extraktion und Aufarbeitung wurden aber so vorgenommen, dass dabei eine künstliche

<sup>1)</sup> T. R. GOVINDACHARI, K. NAGARAJAN & H. SCHMID, Helv. 46, 433 (1963), und zwar S. 437.

<sup>2)</sup> A. R. BATTERSBY & H. GREGORY, J. chem. Soc. 1963, im Druck.