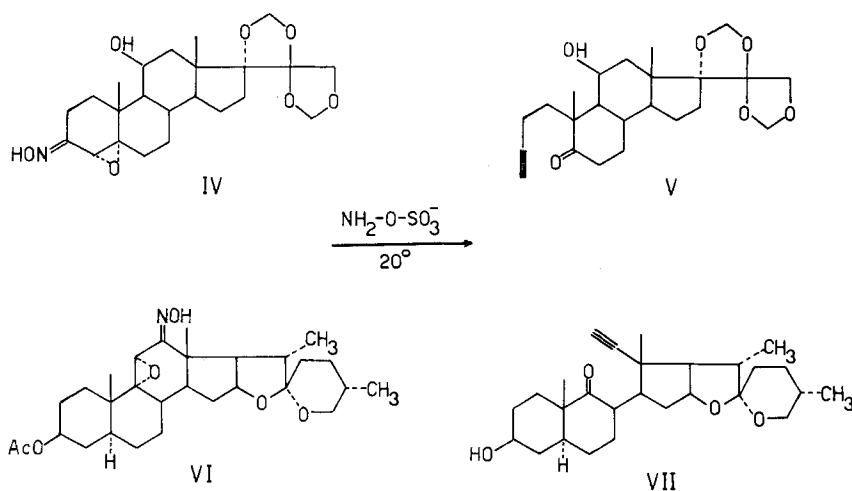




Carbonyl- und ein Alkin-Fragment (vgl. III) einzugehen. Nun ist bekannt, dass  $\alpha$ -Oximinoketone [2] sowie Oxime arylsubstituierter Carbonylverbindungen [3] mit Chloramin oder Hydroxylamin-O-sulfonsäure in die entsprechenden Diazoderivate übergehen. Wir haben festgestellt, dass sich in der Tat  $\alpha,\beta$ -Epoxy-ketoxime mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure in alkalischer Lösung zu den entsprechenden Acetylen-Carbonylverbindungen fragmentieren.

Die Umsetzung des Epoxy-oxims IV<sup>4)</sup> mit ca. 3 Moläqu. Hydroxylamin-O-sulfonsäure in Gegenwart von 7 Äqu. Natriumhydroxid in Äthanol bei Raumtemperatur während 16 Std. lieferte das Acetylenketon V<sup>5)</sup> in 62-proz. Ausbeute. Unter gleichen Reaktionsbedingungen fragmentierte sich das Spirostanderivat VI<sup>6)</sup> zur seco-Verbindung VII<sup>7)</sup> (Ausb. 50%). Die Konstitution der beiden Reaktionsprodukte ist durch analytische und spektroskopische Daten<sup>5)7)</sup> sowie durch chemische Umwandlungen belegt.



Die Fragmentierung der  $\alpha,\beta$ -Epoxy-oxime ist eine Version der früher [1] und in der vorangehenden Mitteilung [7] (vgl. auch [8a, b]) beschriebenen Zerfallsreaktion der  $\alpha,\beta$ -Epoxy-tosylhydrazone und stellt eine willkommene präparative Ergänzung zu dieser Methode dar. Es ist bemerkenswert, dass zumindest im Falle der starr ins Steroidgerüst eingespannten Epoxyketon-Gruppierung des 3-O-Acetyl-9 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -epoxy-hecogenins (VI) [6] die «Oxim-Methode» dem ursprünglichen Verfahren präparativ

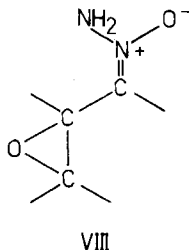
4) Smp. 274°;  $\tilde{\nu}$  (OH) 3570/3400  $m\text{ cm}^{-1}$  (Nujol); dargestellt aus entsprechendem 4 $\alpha$ ,5 $\alpha$ -Epoxy-keton [4] durch Erhitzen mit Hydroxylaminacetat in Äthanol.

5) Smp. 123°;  $[\alpha]_D^{20} - 47^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $\tilde{\nu}$  (OH) 3640  $m$ ,  $\tilde{\nu}$  ( $\equiv\text{C-H}$ ) 3340  $m$ ,  $\tilde{\nu}$  ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) 2120  $w$ ,  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C=O}$ ) 1705  $s\text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); gef. C 68,53%, H 7,93%; ber. C 68,29%, H 7,97%.

6) Smp. 295°;  $[\alpha]_D^{20} - 35^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ ); hergestellt aus dem entsprechenden 1<sup>9</sup>,11-12-Keton [5] durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$ , Epoxydation der Doppelbindung mit *m*-Chlorperbenzoesäure und Rückoxydation der Hydroxylgruppe mit Chromtrioxid-Schwefelsäure in Aceton und Oximierung mit Hydroxylaminacetat in Äthanol [6].

7) Smp. 233°;  $[\alpha]_D^{20} - 104^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $\tilde{\nu}$  (OH) 3600  $m$ ,  $\tilde{\nu}$  ( $\equiv\text{C-H}$ ) 3310  $m$ ,  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) 2100  $w$ ,  $\tilde{\nu}$  ( $\text{C=O}$ ) 1700  $s\text{ cm}^{-1}$ ; gef. C 75,41%, H 9,30%; ber. C 75,66%, H 9,41%.

überlegen ist<sup>8)</sup>). In Anlehnung an die MEINWALD'sche Hypothese [3] über die Bildung des Diazoalkan-Systems aus Oximen neigen wir zur Ansicht, dass die Fragmentierung über ein Zwischenprodukt des Typs VIII verläuft, welches dann entweder über das  $\alpha,\beta$ -Epoxy-diazoalkan-System I, oder aber unter vorgängiger Öffnung des Epoxidringes und anschliessender HO-Elimination in ein sich fragmentierendes Zwischenprodukt des Typs II übergeht.



Weitere Versionen der Epoxy-keton-Alkinon-Fragmentierung sind Gegenstand zur Zeit laufender Untersuchungen.

#### SUMMARY

A new version of the oxidoketone-alkynone fragmentation is described. Two steroidal  $\alpha,\beta$ -oxido-oximes are shown to fragment to the corresponding alkynones when treated with hydroxylamine-O-sulfonic acid in alkaline solution at room temperature.

Forschungslaboratorien  
der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. ESCHENMOSER, D. FELIX & G. OHLOFF, *Helv.* 50, 708 (1967).
- [2] M. O. FORSTER, *J. chem. Soc.* 107, 260 (1915).
- [3] J. MEINWALD, P. G. GASSMAN & E. G. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 4751 (1959).
- [4] J. SCHMIDLIN & H. UEBERWASSER, unveröffentlicht.
- [5] R. D. WAGNER, R. F. FORKER, P. F. SPITZER JUN., *J. Amer. chem. Soc.* 73, 2494 (1951).
- [6] H. KAUFMANN, unveröffentlicht.
- [7] J. SCHREIBER, D. FELIX, A. ESCHENMOSER, M. WINTER, F. GAUTSCHI, K. H. SCHULTE-ELTE, E. SUNDT, G. OHLOFF, J. KALVODA, H. KAUFMANN, P. WIELAND & G. ANNER, *Helv.* 50, 2101 (1967).
- [8] a) M. TANABE, D. F. CROWE, R. L. DEHN & G. DETRE, *Tetrahedron Letters* 1967, 3739;  
b) M. TANABE, D. F. CROWE, R. L. DEHN, *ibid.* 1967, 3943.

<sup>8)</sup> TANABE *et al.* [8a] erhielten nach einer Variante, nämlich Umsetzung des vom  $\alpha,\beta$  ungesättigten Keton abgeleiteten Tosylhydrazons mit *m*-Chlorperbenzoesäure das O-Acetat der Secoverbindung VII in nur 5-proz. Ausbeute.