

Über die Einwirkung von Dimethylamin auf Sterindibromide.¹

(Kurze Mitteilung.)

Von

F. Galinovsky.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 6. Dez. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Dez. 1949.)

Die Umsetzung von cyclischen 1,2-Dibromiden mit Dimethylamin und erschöpfende Methylierung der entstehenden ungesättigten Base mit anschließendem *Hofmann*schem Abbau der quartären Base sind seit *Willstätter* öfters angewendet worden, um Doppelbindungen in cyclische Verbindungen einzuführen. Es lag nahe, auch bei den Sterindibromiden, bei denen im Laufe der Zeit alle üblichen und gangbaren Methoden zur HBr-Abspaltung versucht wurden, ebenfalls diese Methodik anzuwenden.

Es wurde zuerst die Einwirkung von Dimethylamin auf Cholesterindibromid und Cholestenondibromid (5,6-Dibromcholestanon) untersucht. Beim Cholestenondibromid wurde bei *einstündigem* Stehen mit überschüssigem Dimethylamin in benzolischer Lösung bei 20° unter Bildung von Dimethylaminhydrobromid nur die Abspaltung des Bromatoms in Stellung 5 beobachtet, Ersatz des Bromatoms am C-Atom 6 durch die Dimethylaminogruppe trat nicht ein. Es wurde in sehr guter Ausbeute das 6-Bromcholestanon vom Schmp. 132°² erhalten. Beim Cholesterindibromid entsprach nach *vierstündigem* Stehen mit Dimethylamin in Benzol bei 20° die ausgeschiedene Menge von Dimethylaminhydrobromid der Abspaltung eines Bromatoms. Als Reaktionsprodukte wurden dann eine in Äther schwer lösliche kristallisierte Verbindung vom Schmp. 255 bis 256° u. Zers. (*Berl.-Block*) und der Formel $C_{29}H_{52}ONBr$, die also sowohl eine Dimethylaminogruppe wie ein Bromatom besitzt, sowie eine bromfreie Sterinbase erhalten. Ein bromfreies Gemisch von Basen wurde als fast ausschließliches Reaktionsprodukt bei längerem Stehen oder mehrstündigem Erhitzen von Cholesterindibromid mit benzolischer Dimethylaminlösung im Einschlußrohr bei Wasserbadtemp. erhalten. Die Base erstarrte glasartig und zeigte die Eigenschaften, die man von einer derartigen Verbindung erwarten

¹ Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1944 begonnen, mußte dann aber infolge der Zeitverhältnisse unterbrochen werden. Die vorläufigen Ergebnisse seien hier kurz mitgeteilt, da Arbeiten auf dem Steroidgebiet mit ähnlicher Zielsetzung inzwischen auch von anderer Seite aufgenommen wurden [siehe z. B. *H. B. MacPhillamy* und *C. R. Scholz*, *J. org. Chemistry* **14**, 643 (1949)].

² *E. Dane*, *V. Wang* und *W. Schulte*, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.* **245**, 80 (1937). Dort weitere Literaturangaben.

kann (schwache Basizität, Invertseifennatur der Salze usw.). Aus dem Basengemisch konnte über ein gut kristallisiertes Perchlorat, das sich durch Umlösen aus Methanol-Wasser bis zum Schmp. 233 bis 235° (u. Zers.) bringen ließ, eine Verbindung von der Formel $C_{29}H_{51}ON$ rein dargestellt werden. Sie stellte also die erwartete ungesättigte, eine Dimethylaminogruppe enthaltende Base vor. Sie wurde in üblicher Weise über das Jodmethylat in die quartäre Base übergeführt und diese nach *Hofmann* abgebaut, wobei als N-freies Produkt zur Hauptsache Cholestenon erhalten wurde. Es ist auch hier wie bei anderen HBr-Abspaltungsreaktionen aus Cholesterindibromid anzunehmen, daß das primäre Reaktionsprodukt das Enol des Cholestenons ist. Dementsprechend ist weiter anzunehmen, daß die Sterinbase die Dimethylaminogruppe in Stellung 4 enthält, was wieder dadurch erklärt wird, daß sie aus der durch Allylumlagerung entstehenden ungesättigten Bromverbindung mit dem Bromatom in gleicher Stellung gebildet wird.

Auch bei der Übertragung dieser beim Cholesterindibromid beobachteten Reaktionsweise in die Androstanreihe wurden die analogen Ergebnisse erzielt. Aus Androstendioldibromid wurde eine kristallisierte Base vom Schmp. 162 bis 163° erhalten, die beim *Hofmann*schen Abbau Testosteron lieferte.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser Versuche wird in anderem Zusammenhang erfolgen. Weiters sollen sie auch mit anderen bromierten Steroiden fortgesetzt werden.