

TRANSFERREAKTIONEN MIT HILFE VON Pb-IV-ACETAT—IV¹

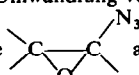
EINE ALLGEMEINE EINSTUFIGE SYNTHESE DER
SECO-NITRIL-OXO-FORMEN VON STEROIDEN MITTELS
Pb(OAc)₄-(CH₃)₃SiN₃; EIN NEUARTIGES FRAGMENTIERUNGSPINZIP

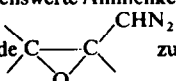
E. ZBIRAL, G. NESTLER und K. KISCHA

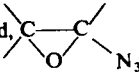
Organisch-Chemisches Institut der Universität, Wien

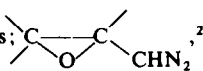
(Received in Germany 1 November 1969; Received in the UK for publication 21 November 1969)

Zusammenfassung—Während die Umsetzung der $\Delta^{5,6}$ -Steroide mit dem System Pb(OAc)₄-(CH₃)₃SiN₃ bei Raumtemperatur zu 7 α -Azidosteroiden führt,¹ entstehen bei den Verbindungen 1-6 bei -15° unter Öffnung der Ringe A und B die entsprechenden 5,6-Seco-5-oxo-6-säurenitril-formen 1a-6a der Steroide. Es kommt ebenso zu einer Aufspaltung der Doppelbindung im 3-Methyl- Δ^2 cholesten (7) unter Bildung einer Carbonylfunktion am C 3 und einer Umwandlung von C 2 in eine Nitrilgruppe. Für diesen neuartigen

Reaktionsablauf werden Azidoepoxyde  als Zwischenstufen zur Diskussion gestellt. Es besteht eine bemerkenswerte Ähnlichkeit zu der von A. Eschenmoser aufgefundenen Fragmentierungsreaktion der

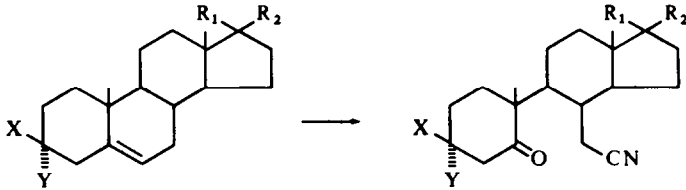
Diazoepoxyde  zu einem Keton und einer Dreifachbindung.²

Abstract—Whilst the reaction of $\Delta^{5,6}$ -steroids with the mixture Pb-IV-acetate -(CH₃)₃SiN₃ yields the 7 α -azidosteroids at room temperature an opening of the rings A and B in the given steroids 1-6 takes place at the diminished temperature of -15° to the corresponding 5,6-seco-5-oxo-6-oi-c-nitrile compounds of the steroids. Likewise an analogous splitting results, if the 3-methyl- Δ^2 cholestene (7) is treated with Pb(OAc)₄-(CH₃)₃SiN₃. The C atom 3 becomes the carbonylfunction and from the C atom 2 the nitrile group arises. An azidoepoxy-compound, , is discussed as intermediate for this novel reaction.

The latter shows a great similarity to the fragmentation of diazoepoxy compounds: ,² to a carbonyl group and to acetylenic bond.

IN DER vorstehenden Arbeit berichteten wir über die Möglichkeit, in einer stereospezifischen Reaktion bei Raumtemperatur die Azidgruppe substituierend mit Hilfe des Systems Pb(OAc)₄-(CH₃)₃SiN₃ in die axiale 7-Position von $\Delta^{5,6}$ -Steroiden einzuführen. Als eigentliche Überträgerspezies wurde Pb(OAc)₄-_n(N₃)_n formuliert. Eine Entscheidung darüber, in welcher Form der Azidrest auf das organische Substrat übertragen werde, musste offen gelassen werden. Als wir nun versuchten, auch von Cholesten-5 1 das entsprechende 7 α -Azido-cholesten-5 1b herzustellen, stießen wir auf eine grundsätzlich neue Reaktionsweise von Pb(OAc)₄-_n(N₃)_n. Denn hier kommt es zu einer Aufspaltung der Ringe A und B an der 5,6-Doppelbindung. C 5 scheint nach der Reaktion als Carbonylgruppe und C 6 als Nitrilfunktion auf.

1a ist mit der von Shoppee³ gewonnenen 5,6-Seco-5-oxo-6-säurenitrilcholestan identisch.



1: X = Y = H

R₁ = H, R₂ = C₈H₁₇

2: X = OAc, Y = H

R₁ = H, R₂ = C₈H₁₇

3: X = Cl, Y = H

R₁ = H, R₂ = C₈H₁₇

4: X = OAc, Y = H

R₁ = H, R₂ = COCH₃

5: X = OAc, Y = H

R₁ = R₂ = O

6: X = Y = —OCH₂CH₂O—

R₁ = H, R₂ = OH

1a

2a

3a

4a

5a

6a: X = Y = —OCH₂CH₂O—

R₁ = H, R₂ = —OSi(CH₃)₃

6b: X = Y = —OCH₂CH₂O—

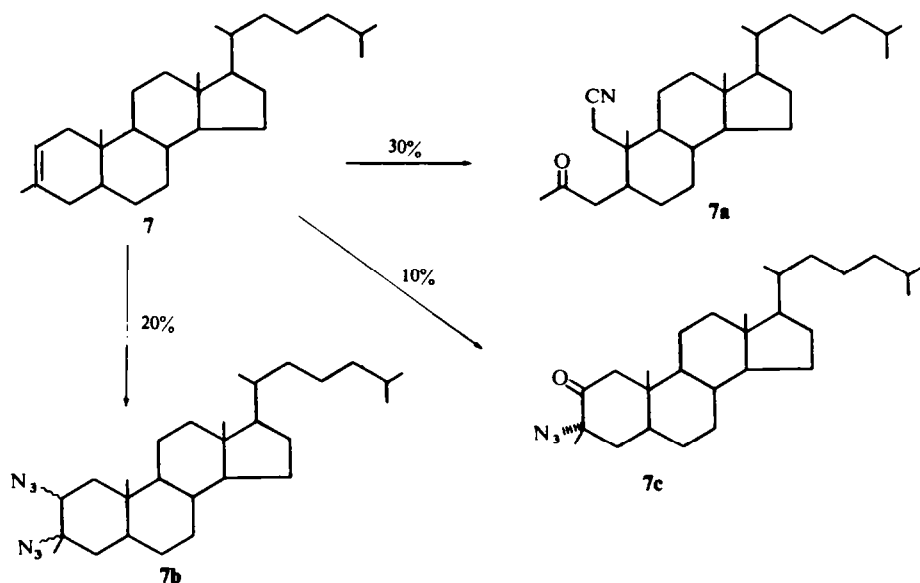
R₁ = H, R₂ = OH

1a–5a:
X, Y, R₁ und R₂
sowie in 1–5

Der sonst in den anderen Steroiden vorliegende 3 β -Substituent—vgl. vorstehende Arbeit—dürfte also offensichtlich die Nucleophilie der 5,6-Doppelbindung so erniedrigen, dass die Aktivierungsparameter für den Substitutionsvorgang in 7 α -Position bei Raumtemperatur bereits günstiger liegen als diejenigen für den Angriff von Pb(OAc)_{4-n}(N₃)_n auf die Doppelbindung selbst. Erst das Fehlen des 3 β -Substituenten—wir das bei 1 der Fall ist bewirkt eine höhere Nucleophilie der 5,6-Doppelbindung und erhöht damit die Chance für eine Reaktion an dieser Stelle, in deren Gefolge es schliesslich zur Aufspaltung der Bindung kommt. Folgerichtig war also zu erwarten, dass bei niedrigerer Reaktionstemperatur auch bei den in 3 β -Position substituierten Steroiden der Substitutionsvorgang, der möglicherweise mit einer homolytischen Ablösung eines Azidliganden im reagierenden Komplex im Zusammenhang steht, abgebremst oder unterdrückt werden könnte. Die Experimente bestätigten diese Vermutungen. Alle Verbindungen 2–6 können bei einer Temperatur von –15° an der 5,6-Doppelbindung in guten Ausbeuten zu den jeweiligen Secoformen 2a–6a aufgespalten werden. Unter diesen Bedingungen kommt es überhaupt nicht zur Bildung der 7 α -Azidsteroiden. Bemerkenswert erscheint auch die Übertragbarkeit dieser Reaktion auf die Verbindungsklasse der 3-Keto- $\Delta^{4,5}$ -Steroide. Denn im Zuge der Umformung der Carbonylgruppe in die Ketalanordnung wandert ja die Doppelbindung vom Ring A in den Ring B. Was die Methode noch weiter auszeichnet, ist wie Verbindung 6 zeigt, die Tatsache, dass auch OH-Gruppen vorhanden sein können, ohne vorher geschützt werden zu müssen. Diese werden nämlich gleichzeitig durch das zum Einsatz gelangende Trimethylsilylazid in die O-Silylanordnung umgewandelt. Letztere kann bekanntlich leicht in die OH-Verbindung rückverwandelt werden.⁴ Die 5,6-Seco-5-oxo-6-säurenitril-steroiden stellen bekanntlich eine wichtige Ausgangsbasis zur Erschliessung der Ring-B-Homoazasteroide dar.⁵ Bisher wurden solche Secoverbindungen nur vereinzelt auf längerstufigen Wegen hergestellt (1a³ und 2a⁶). Da hiebei bisweilen Reaktionsbedingungen eingehalten

werden müssen, welche mit der Anwesenheit labilerer Funktionen (vgl. beispielsweise 6) im Molekül unverträglich sind, sind die bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Secoverbindungen nur für einen beschränkten Kreis von $\Delta^{5,6}$ -Steroiden anwendbar. Die hier vorgelegte neue einstufige Synthese stellt also eine merkliche Erweiterung des bisherigen Syntheserepertoires dar.

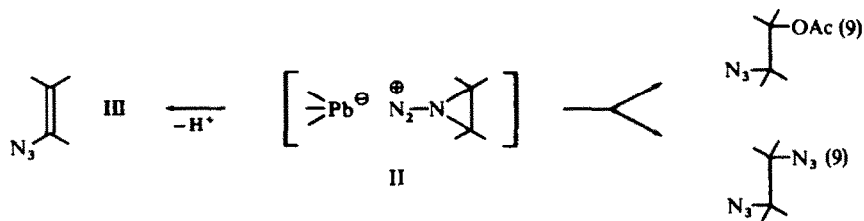
Wie Verbindung 7 zeigt, ist auch hier eine Aufspaltung zur entsprechenden 2,3-Seco-3-oxo-2-säurenitril-steroid-Verbindung 7a möglich, allerdings in geringerer Ausbeute. Auf eine Deutung dieses Befundes kommen wir noch weiter unten zurück. Nebenher entsteht auch noch, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, eine Diazidverbindung 7b. Eine sterische Zuordnung der Azidgruppe kann zur Zeit nicht getroffen werden. Als weitere Nebenmenge entsteht das 3 β -Methyl-3 α -azido-cholestanon-2 7c. Die Strukturzuordnung für 7c folgt einerseits aus der begründeten Annahme der Übertragung der Azidgruppe von der α -Seite auf C 3, andererseits auch aus der fast unveränderten Lage der Carbonylfrequenz im IR-Spektrum. Eine solche lässt ebenso auf eine axiale Anordnung der Azidgruppe am C3 schließen. Dementsprechend kann nur C 2 den Sitz der Oxofunktion darstellen.



Interpretation der Resultate

Der speziellen Interpretation für die Bildung der Secoformen seien zunächst einige allgemeine Betrachtungen vorangestellt. Zunächst wird das elektrophile Ende eines Azidliganden aus $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ als Lewisäure gegenüber einer nucleophilen Doppelbindung in Erscheinung treten—von Aziden R-N_3 ist bereits eine solche Donor-Acceptorbeziehung bekannt⁷—während Pb-IV am anderen Kettenende den



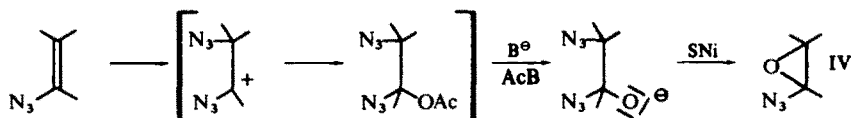


Elektronenfluss in der angegebenen Richtung in Bewegung setzt. Für das Redoxgeschehen im Komplex I lässt sich das allgemeine Klischee der heterolytischen Fragmentierung anwenden.⁸

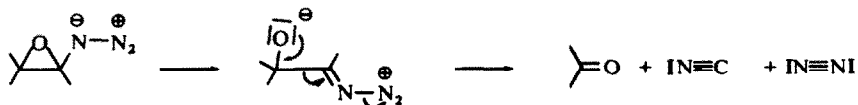


a entspricht dann der koordinierten Olefinkomponente—sie ist der Elektronendonator—während das Nucleofug e hier durch das Pb^{\ominus} repräsentiert wird. Es liegt also ein push-pull Mechanismus vor, bei welchem letztlich "positives" Azid auf das organische Substrat übertragen wird. Wenn diese Vorstellung zutreffend ist, dann ist zu erwarten, dass bei der Markownikoff gesteuerten Reaktion bei offenkettigen Molekülen der Azidsubstituent sich am H-reicheren C-Atom befindet, während sich der Acetoxyligand soferne ein Acetation aus der Pb^{\ominus} -Spezies des Ionenpaares II stammend, das Carboniumzentrum absättigt—am H ärmeren C-Atom aufscheinen sollte. Das ist in der Tat der Fall. Denn aus Styrol entsteht ausschliesslich das 1-Acetoxy-2-azido-äthan⁹ und aus n-Hexan-1 mit der erwarteten Präferenz von 80% das 1-Azido-2-acetoxy-n-hexan und nur zu 20% das 1-Acetoxy-2-azido-n-hexan.⁹

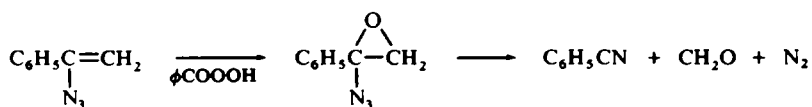
Über ein verbrücktes Azidoniumion, wie es in II formuliert wird, wurde erstmals von Streitwieser, allerdings an Hand eines nicht sehr überzeugenden Beispiels berichtet.¹⁰ Der Carboniumionanteil in II kann aber auch durch eine Protonabstraktion einer weiteren Veränderung zum Vinyl-azid III unterliegen. Im Hinblick auf die Donatoreigenschaften der Azidgruppe¹¹ in einem Olefin III ist zu erwarten, dass dieses nucleophiler ist als das Ausgangsolefin und daher neuerlich von $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ unter



Übertragung von "positiven" Azid auf das β -C-Atom angegriffen wird. Nach Absättigung durch ein Acetation und der leicht überschaubaren weiteren Folge an Reaktionsschritten kann ein Azidoepoxyd IV entstehen, welches nun, wie nachstehend ersichtlich, die Bedingungen für den Eintritt einer heterolytischen Fragmentierung erfüllt. Dabei entsteht unter Ausstossung von N₂ eine Carbonylfunktion und eine Nitrilgruppe.

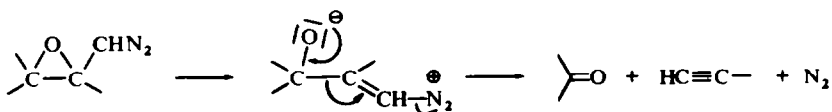


Dass diese Vorstellung zutreffend ist, konnten wir an einem Modellfall zeigen. α -Azidostyrol¹² liess sich mit Benzoesäure zu C_6H_5CN , N_2 und CH_2O aufspalten.



Die gleiche Aufspaltung – allerdings als Nebenreaktion ablaufend – konnten wir auch durch Umsatz des α -Azidostyrols mit $Pb(OAc)_4 \cdot 4(CH_3)_3SiN_3$ erreichen.* Damit ist das intermediäre Auftreten von Vinylaziden auch bei der oben berichteten Spaltung der Steroide sehr wahrscheinlich gemacht.

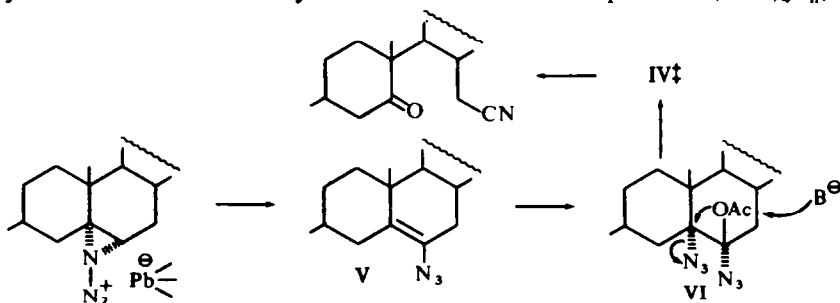
Die bisher noch nicht beschriebene Fragmentierungsreaktion von Azido-epoxyden stellt das Aza-Analogon zur sogenannten Eschenmoser-Fragmentierung² dar. Hier werden bekanntlich von β -Epoxy-ketonen ausgehend Diazoepoxyde als Zwischenstufen durchlaufen, welche dann in eine Acetylenbindung, eine Carbonylfunktion und N_2 zerfallen.



Interpretation des Reaktionsablaufes für den speziellen Fall einer in einem Steroidgerüst vorgegebenen Doppelbindung

Ist die Doppelbindung—wie das in olefinischen Steroiden der Fall ist, Teil eines relativ starren Molekülgerüsts, dann wird verständlich, dass in dem ebenso wenig flexiblen Ionenpaar II die Protonabstraktion, die zum Vinylazid III führt, zur Hauptreaktion wird und die Absättigung mit einem Azidion bzw. Acetation ins Hintertreffen gerät.† Denn hier liegt bereits eine optimale stereoelektronische Situation für die Ausbildung einer Doppelbindung vor.

Unter der Annahme, einer polaren trans-diaxialen Anlagerung des Azid- und Acetoxysubstituenten an das Vinylazid V durch eine zweite Spezies $Pb(OAc)_4 - n(N_3)_n$



* Als Hauptreaktionsprodukt scheint ein 1,1,2-Triazido-1-phenyl-äthan auf; Details darüber werden später publiziert.

† Als Hauptreaktion verläuft die Absättigung durch ein Azid- bzw. durch ein Acetation bei einfachen flexiblen Olefinen (vgl. Lit. 9).

‡ Auch noch unverändertes $Pb(OAc)_4$ könnte an der Bildung des Epoxyds IV beteiligt sein.

ist die Entstehung von VI zu erwarten. Letzteres enthält die stereoelektronischen Voraussetzungen für die Bildung eines Azidoepoxyds IV, welches der oben berichteten Fragmentierung in die 5,6-Seco-form unterliegt.

Ganz ähnliche Überlegungen sind für die Umsetzung des 3-Methyl-cholesten-2 mit $\text{Pb}(\text{OAc})_{4-n}(\text{N}_3)_n$ anzustellen. Der Ring A zeichnet sich gegenüber Ring B durch eine grössere Flexibilität aus. Dementsprechend ist auch eine höhere Beweglichkeit des grösseren Carboniumionanteils in II zu erwarten. Damit erhöht sich aber die Wahrscheinlichkeit für die Absättigung des Carboniumzentrums durch ein Azidion unter Bildung von 7b. Der verringerten Chance zur Protonabstraktion korrespondiert nun die geringere Ausbeute an 2,3-Secoverbindung 7a

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden im Kofler-Apparat (Thermometer-Ablesung) bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Infrarotspektren wurden auf dem Spektrometer 237 der Fa. Perkin-Elmer in CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Drehungen wurden mit dem Polarimeter 141 der Fa. Perkin-Elmer in CHCl_3 bei $20\text{-}5^\circ$ bestimmt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Verbindungen 2-6 mit Pb-IV-acetat und Trimethylsilylazid. Pb-IV-acetat wurde über KOH getrocknet und unter Lichtausschluss aufbewahrt. Die Reaktion wurden in absolutem CH_2Cl_2 unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Das molare Mengenverhältnis betrug: Steroid: Pb-IV-acetat: Trimethylsilylazid = 1:2:8.

Eine Lösung von 2 Millimol Steroid und 8 Millimol Trimethylsilylazid in ca. 250 ml abs. CH_2Cl_2 wurde auf -15° abgekühlt. Dann liess man unter Rühren innerhalb von 1-2 Stunden eine Lösung der entsprechenden Menge Pb-IV-acetat in 50 ml abs. CH_2Cl_2 zutropfen. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Kühlung unterbrochen und weitere 15 Stunden geführt. Die rote heterogene Lösung erwärmte sich dabei langsam auf Zimmertemperatur. Dann wurde Wasser zugegeben, der Niederschlag abfiltriert (Glassinternutsche) und mit Wasser und gesättigter NaHCO_3 behandelt. Vor dem Verjagen des Lösungsmittels im Vakuum wurde die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Die Reaktionsgemische wurden über Kieselgel (100 g pro Gramm Substanz 0.05-0.2 mm, Merck) mit einer Stufensäule¹³ chromatographiert. (vgl. hiezü auch Lit. 1). Die Trennung wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Dünnschichtplatten wurden mit einer 2% igen Lösung von Ce-IV-sulfat in 2-n Schwefelsäure entwickelt. Die "Seco"-formen geben eine charakteristische gelb-braune Färbung.

Spezieller Teil

3 β -Acetoxy-5,6-secocholestan-5-oxo-6-säurenitril 2a⁵

Nach der Chromatographie mit Petroläther:Aceton = 9:1 72%, Schmp. $94\text{-}97^\circ$ aus Petroläther (Lit.⁵ $96\text{-}97^\circ$), $[\alpha]_D = 57.25^\circ$ ($c = 0.79$); IR: 2235 cm^{-1} (Nitril), 1740 cm^{-1} und 1245 cm^{-1} (Ester), 1705 cm^{-1} (Carbonyl). $[\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{N}$. Ber: C, 76.13; H, 10.36; N, 3.06. Gef: C, 76.05; H, 9.71; N, 3.20.

Das Dünnschichtchromatogramm des Reaktionsgemisches (Laufmittel Petroläther:Aceton = 9:1) vor der Säulenchromatographie zeigte neben 2a ($R_f = 0.3$) weitere Flecken bei $R_f = 0.65, 0.4$. Die entsprechenden Substanzen wurden nicht weiter untersucht.

3 β -Chlor-secocholestan-5-oxo-6-säurenitril 3a. 55% nach der Säulenchromatographie mit Petroläther:Aceton = 16:1; Schmp. $158\text{-}162^\circ$ aus Petroläther-Aceton; $\alpha_D = 75.6^\circ$ ($c = 0.9$); IR: 2240 cm^{-1} (Nitril), 1708 cm^{-1} (Carbonyl). $[\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{ONCl}$. Ber: C, 74.7; H, 10.11; N, 3.22. Gef: C, 74.2; H, 9.84; N, 3.56%]. Neben 3a $R_f = 0.4$ zeigte die Dünnschichtchromatographie (Petroläther:Aceton = 16:1) vor der Säulentrennung noch Flecken bei $R_f = 0.7$ und 0.55; die dazugehörigen Verbindungen wurden nicht näher untersucht.

3 β -Acetoxy-5,6-secopregnan-5,20-dion-6-säurenitril 4a. 74% nach der Säulenchromatographie mit Petroläther:Benzol:Aceton = 4:2:1, Schmp. $153\text{-}157^\circ$ aus Cyclohexan-Benzol; $\alpha_D = 125.1^\circ$ ($c = 0.899$); IR: 2235 cm^{-1} (Nitril), 1740 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} (Ester), 1710 cm^{-1} (Carbonyl). $[\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}$. Ber: C, 71.2; H, 8.77; N, 3.61. Gef: C, 70.78; H, 8.9; N, 3.72%]. Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Petroläther:Benzol:Aceton = 4:2:1) vor der Säulentrennung zeigte neben 4a $R_f = 0.32$ noch Färbungen bei $R_f = 0.8, 0.7, 0.45$. Die entsprechenden Produkte wurden nicht näher untersucht.

3 β -Acetoxy-5,6-secoandrostan-5,17-dion-6-säurenitril 5a. 66% nach der Chromatographie mit Petroläther:Benzol:Aceton = 4:2:1, Schmp. $179\text{-}182^\circ$ aus Cyclohexan-Benzol; $\alpha_D = 135.7^\circ$ ($c = 0.861$);

I.R. 2230 cm^{-1} (Nitril), 1740 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} (Ester), 1745 cm^{-1} und 1705 cm^{-1} (Carbonyl). C_H $\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$. Ber: C, 70.02; H, 8.34; N, 3.89. Gef: C, 69.83; H, 8.43; N, 3.72%. Das Dünnschichtchromatogramm (Laufmittel Petroläther: Benzol: Aceton = 4:2:1) vor der Trennung zeigte noch weitere Reaktionsprodukte bei $R_f = 0.6, 0.52, 0.35$ neben **5a** $R_f = 0.3$.

Die Substanz mit $R_f = 0.6$ (6%) entspricht einem Diazid,¹⁴ Schmp. 163–167° aus Petroläther, oberhalb von 200° beginnt sich die Verbindung zu zersetzen; IR: 2100 cm^{-1} eine schwach aufgespaltene Bande (Azide), 1738 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} (Ester), 1735 cm^{-1} (Carbonyl). [$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_6$. Ber: C, 61.0; H, 7.24; N, 20.25. Gef: C, 60.8; H, 7.11; N, 20.60%]. Die übrigen Substanzen wurden nicht untersucht.

3-Äthylendioxy-17-trimethylsiloxy-5,6-secotestosteron-5-oxo-6-säurenitril **6a**. 35% nach der Säulenchromatographie mit Petroläther: Benzol: Aceton = 4:2:1; Schmp. 172–175° aus Petroläther, $\alpha_D = 66.3^\circ$ ($c = 0.703$); IR: 2240 cm^{-1} (Nitril), 1705 cm^{-1} (Carbonyl). [$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{NSi}$. Ber: C, 66.5; H, 9.0; N, 3.23. Gef: C, 66.03; H, 9.02; N, 3.28%]. Neben **6a** mit $R_f = 0.65$ konnte das unsilylierte 5,6-Secotestosteron-5-oxo-6-säurenitril **6b** ($R_f = 0.2$) in 20%iger Ausbeute erhalten werden. Schmp. 195–200° aus Petroläther-Aceton; $\alpha_D = 34.5^\circ$ ($c = 0.82$); IR: 2240 cm^{-1} (Nitril), 1710 cm^{-1} (Carbonyl), 3600 cm^{-1} (Alkoholgruppe). [$\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}$. Ber: C, 69.8; H, 8.59; N, 3.88. Gef: C, 69.74; H, 8.83; N, 4.00%]. Die weiteren Verbindungen mit $R_f = 0.85, 0.7, 0.4, 0.3$ wurden nicht näher untersucht.

2,3-Secocholestan-3-methyl-3-oxo-2-säurenitril **7a**. 30% nach der Säulenchromatographie mit Petroläther: Aceton = 15:1; Schmp. 145–149° aus Cyclohexan, $\alpha_D = 35^\circ$ ($c = 0.718$); IR: 2240 cm^{-1} (Nitril), 1710 cm^{-1} (Carbonyl). [$\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{ON}$. Ber: C, 81.3; H, 11.38; N, 3.38. Gef: C, 81.01; H, 11.50; N, 3.47%].

2,3-Diazido-3-methylcholestan **7**. 20% nach der Säulentrennung; Schmp. 69–72° aus Alkohol, $\alpha_D = 38.1^\circ$ ($c = 0.712$); IR: 2105 cm^{-1} und 2115 cm^{-1} (Azide). [$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_6$. Ber: C, 71.8; H, 10.25; N, 17.95. Gef: C, 72.32; H, 10.05; N, 17.92%].

3 α -Azido-3 β -methyl-cholestan-2-on **7c**. 10% nach der Säulenchromatographie; Schmp. 158–162° aus Alkohol; $\alpha_D = 48.6^\circ$ ($c = 0.729$); IR: 2110 cm^{-1} (Azid), 1710 cm^{-1} (Carbonyl). [$\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{ON}_3$. Ber: C, 76.12; H, 10.65; N, 9.52. Gef: C, 75.82; H, 10.08; N, 10.02%]. Neben den Produkten **7a–7c** mit $R_f = 0.15, 0.7, 0.6$ zeigte die Dünnschichtchromatographie mit Petroläther: Aceton = 15:1 als Laufmittel weitere Flecken bei $R_f = 0.75, 0.4, 0.33$ und 0.2. Die dazugehörigen Substanzen wurden nicht untersucht.

Arbeitsvorschrift für die Umsetzung der Verbindung 1. Zu einer Lösung von etwa 2 Millimol Δ^5 -Cholesten und ca. 4 Millimol Bleitetraacetat in 200 ml abs. CH_2Cl_2 wurden 8 Millimol Trimethylsilylazid zugestzt. Die Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann Wasser zugesetzt und der Niederschlag abfiltriert. Die organische Phase wurde mit Wasser und NaHCO_3 behandelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verjagt und der Rückstand auf Kieselgel in einer Stufensäule getrennt.

5,6-Secocholestan-5-oxo-6-säurenitril **1a**. 55% nach der Chromatographie mit Petroläther: Essigester = 9:1; Schmp. 92–93° aus Äthanol (Lit.¹⁵ 92–93°); $\alpha_D = 86.6^\circ$ ($c = 0.52$) (Lit.¹⁷ $\alpha_D = 87.6^\circ$); IR: 2150 cm^{-1} (Nitril), 1712 cm^{-1} (Carbonyl). [$\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{NO}$. Ber: C, 81.14; H, 11.35; N, 3.51. Gef: C, 80.85; H, 11.37; N, 3.85%]. Die Spektren der Verbindung waren deckungsgleich mit denen einer unabhängig synthetisierten Probe.¹⁵ Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Fragmentierung an α -Azidostyrol. Eine Lösung von 0.03 Mol frisch dargestellten α -Azidostyrols in 100 ml CHCl_3 wird mit 0.03 Mol einer frisch bereiteten 1 n Benzoepersäure-Lösung in CHCl_3 versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei unter kräftiger N_2 -Entwicklung. Nach einer Stunde wird mit Wasser und gesättigter NaHCO_3 behandelt, das Lösungsmittel im Vakuum verjagt und der Rückstand im Gaschromatographen untersucht. Es wurde dabei eindeutig Benzonitril in einer Ausbeute von 62% gefunden.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der J. R. Geigy A.G., Basel, zu Dank verpflichtet.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 1010 Wien, Liebiggasse 5, sei ebenso für die Bereitstellung von Sachmitteln bestens gedankt.

LITERATUR

- 1 K. Kischka und E. Zbiral, Transferreaktionen mit Hilfe von Pb-IV-acetat—III, *Tetrahedron* **26**, 1417 (1970).
- 2 P. Wieland, H. Kaufmann und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2108 (1967).
- 3 C. W. Shoppee und S. K. Roy, *J. Chem. Soc.* 3774 (1963).
- 4 L. Birkofer und A. Ritter, *Ang. Chem.* **77**, 414 (1965).
- 5 L. Knof, *Lubis Ann.* **642**, 194 (1961).

- ⁶ F. Sörm, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **12**, 436 (1947); *Chem. Abstr.* **43**, 3018 (1949); L. Knof, *Liebigs Ann.* **642**, 194 (1961).
- ⁷ K. E. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3487 (1955).
- ⁸ C. A. Grob und P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967).
- ⁹ E. Zbiral und K. Kischa, *Tetrahedron Letters*, **15**, 1167 (1969).
- ¹⁰ A. Streitwieser und S. Pulver, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1587 (1962).
- ¹¹ P. A. S. Smith, J. H. Hall und R. O. Kan, *Ibid.* **84**, 483 (1962).
- ¹² G. Smofinsky, *J. Org. Chem.* **27**, 3558 (1962).
- ¹³ G. A. Fischer und J. J. Kahara, *Analyt. Biochem.* **9**, 303 (1964).
- ¹⁴ F. Minisci, R. Galli und M. Cecere, *Gazz. Chim. Ital.* **94**, 67 (1964); *Chem. Abstr.* **61**, 4334 (1964).
- ¹⁵ C. W. Shoppee und S. K. Roy, *J. Chem. Soc.* 3774 (1963).