

Es liegt ihm die Annahme zugrunde, daß Farnesyl-pyrophosphat unter Allyl-Umlagerung ein solches Hydrochinon zum Mono-nerolidyläther (XII) alkyliert (Gleichung 1) und dieser dann in einem Mehrzentrenprozeß mit einem zweiten Farnesyl-pyrophosphat unter Abspaltung des Chinons Squalen (XIII) liefert (Gleichung 2). Die

Aufgabe des für die Squalen-Synthese unentbehrlichen TPNH wäre es dann, das gebildete Chinon wieder zum Hydrochinon zu reduzieren (Gleichung 3).

Ein ähnlicher Kreisprozeß läßt sich auch mit dem Paar Dihydroliponsäure und Liponsäure an Stelle des Paars Hydrochinon und Chinon formulieren. Doch sollte man dann erwarten, daß die Squalen-Synthese aus Farnesyl-pyrophosphat durch As_2O_3 gehemmt wird, was nach unseren Experimenten nicht der Fall ist. Die Entscheidung darüber, ob unsere Spekulationen den Vorgang richtig beschreiben, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben. Wir haben sie vorgetragen, weil sie eine einfache Erklärung dafür geben, wie die reaktionsmechanistisch sonst schwer zu formulierende Verknüpfung zweier Sesquiterpen-Einheiten „Schwanz an Schwanz“ zum Triterpen zustandekommt. Diese „irreguläre“ Verknüpfung von Terpen-Einheiten ist bei der Biogenese vieler Naturstoffe beteiligt¹⁶).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe, Dr. Karl Folkers für die Überlassung der $1-^{14}\text{C}$ -Mevalonsäure und den Chemischen Werken Hüls für größere Mengen Methallylchlorid.

Eingegangen am 10. November 1958 [A 918]

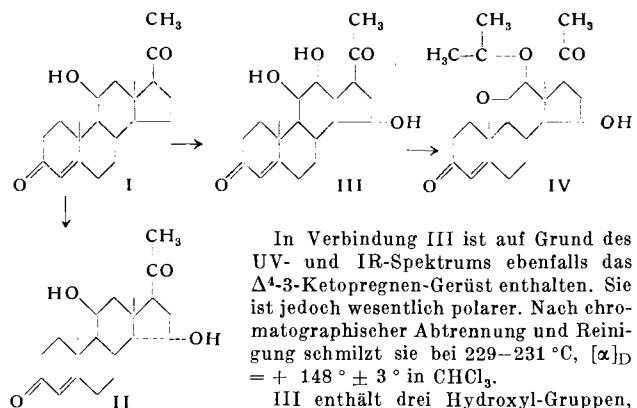
Zuschriften

Bildung eines vicinalen cis-Diols der Steroid-Reihe auf mikrobiellem Wege

Von Dr. rer. nat. ALFRED SCHUBERT,
Dipl.-Chem. R. SIEBERT und cand. chem. L. KOPPE

Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena

Bei der Einwirkung einer Submerskultur des Pilzes *Calonectria deoora*, dessen Enzym im Steroid-Gerüst die 12- und 15-Stellung zu hydroxylieren vermag, auf 11β -Hydroxy-progesteron (I) wurden im Rohextrakt zwei Umsetzungsprodukte papierchromatographisch festgestellt, beim Umsatz des stereoisomeren 11α -Hydroxy-progesterons nur eines¹). Nach der Säulenchromatographie an Silicagel wird zuerst $11\beta,15\alpha$ -Dihydroxy-progesteron (II, Fp 173–175 °C, $[\alpha]_D + 230^\circ \pm 3^\circ$ in CHCl_3) isoliert; Monoacetat: Fp 224–228 °C, $[\alpha]_D + 165^\circ \pm 3^\circ$ in CHCl_3 . Die Oxydation von II mit CrO_3 in Eisessig führt zu Δ^4 -Pregnentetraen(3.11.15.20)¹).



In Verbindung III ist auf Grund des UV- und IR-Spektrums ebenfalls das Δ^4 -3-Ketopregn-4-en-Gerüst enthalten. Sie ist jedoch wesentlich polarer. Nach chromatographischer Abtrennung und Reinigung schmilzt sie bei 229–231 °C, $[\alpha]_D + 148^\circ \pm 3^\circ$ in CHCl_3 .

III enthält drei Hydroxyl-Gruppen, die mit Chromsäure in Eisessig oxydierbar sind. Das entstehende hydroxyl-freie, nicht kristallisierende Keton besitzt im IR-Spektrum eine 5-Ring-Keto-Bande bei 1748 cm^{-1} , sowie eine sehr starke Bande bei 1710 cm^{-1} . III bildet eine β -Diacetoxy-Verbindung, Fp 250–254 °C, $[\alpha]_D + 132^\circ \pm 3^\circ$ in CHCl_3 . Außerdem entsteht mit Aceton IV und mit Monokaliumtriacetylotosmat in Eisessig eine rot-violette Komplexverbindung²); im IR-Spektrum wird in Methylchlorid eine Schulter bei 1695 cm^{-1} gefunden. Somit ergibt sich:

1. 2 sek. OH-Gruppen, von denen eine in 11β -Stellung steht, sind vicinal und in cis-Stellung angeordnet.
2. Eine OH-Gruppe besitzt eine innermolekulare Wasserstoff-Brückenbindung nach der Keto-Gruppe an C 20.
3. Eine OH-Gruppe steht im Ring D an C 15 oder C 16.

Unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse^{1, 3}) ist III $11\beta,12\beta,15\alpha$ -Trihydroxy-progesteron. Damit ist u.W. erstmals mikrobiell ein vicinales cis-Diol in der Steroid-Reihe hergestellt worden.

Eingegangen am 12. August 1958 [Z 691]

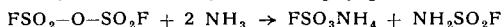
- ¹) A. Schubert, G. Langbein u. R. Siebert, Chem. Ber. 90, 2576 [1957].
²) R. Criegee, B. Marchland u. H. Wannovius, Liebigs Ann. Chem. 550, 99 [1942]. – ³) A. Schubert u. R. Siebert, Chem. Ber. 91, 1856 [1958].

Amidosulfonsäurefluorid durch Ammonolyse von Disulfurylfluorid

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL
und cand. chem. G. EISENHAUER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Trisulfurylfluorid, $\text{S}_2\text{O}_8\text{F}_2$, erleidet bei der Reaktion mit Ammoniak totale Ammonolyse der S–O–S-Bindung, wogegen die S–F-Bindungen größtenteils intakt bleiben¹). Unter den Reaktionsprodukten wurde das Amidosulfonsäurefluorid vermutet²). Nachdem wir das $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{F}$ näher studieren konnten^{3, 4}), lag die Ammonolyse des Disulfurylfluorids, $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$, nach



nahe, die auch tatsächlich so verläuft ($\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ in Acetonitril, -15°C bis 0°C , gasförmiges Ammoniak). Das Amidosulfonsäurefluorid bleibt im Lösungsmittel und kann leicht nach Entfernen des Ammoniumfluorsulfonats und des Acetonitrils erhalten werden. Es ist mit dem nach³) dargestellten Präparat identisch; Ausbeute bei 40% d.Th.

Eingegangen am 10. November 1958 [Z 695]

- ¹) R. Appel, G. Voigt u. E. H. Sadek, Naturwissenschaften 43, 496 [1956]. – ²) R. Appel, Habilitationsschrift Heidelberg, 1955, S. 99. – ³) R. Appel u. W. Senkpiel, diese Ztschr. 70, 572 [1958]. – ⁴) Vgl. auch H. Jonas u. D. Voigt, ebenda 70, 572 [1958].

Neue Darstellung von Disulfurylfluorid

Von Priv.-Doz. Dr. R. APPEL
und cand. chem. G. EISENHAUER

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Disulfurylfluorid kann durch Umsetzung von Schwefeltrioxyd mit Antimonpentafluorid sowie durch Reaktion von As_2O_5 mit Fluorsulfonsäure gewonnen werden¹). Wir erhielten es einfach und mit guter Ausbeute bei der Einwirkung von Chloreyan auf Fluorsulfonsäure. Man leitet gasförmiges ClO_N in auf 90 – 100°C erhitze Fluorsulfonsäure ein. Die Reaktion verläuft unter CO_2 - und HCl -Abspaltung. Es wird von nicht umgesetzter Fluorsulfon-