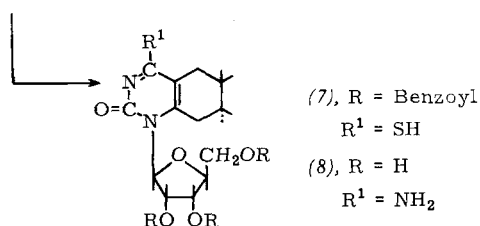
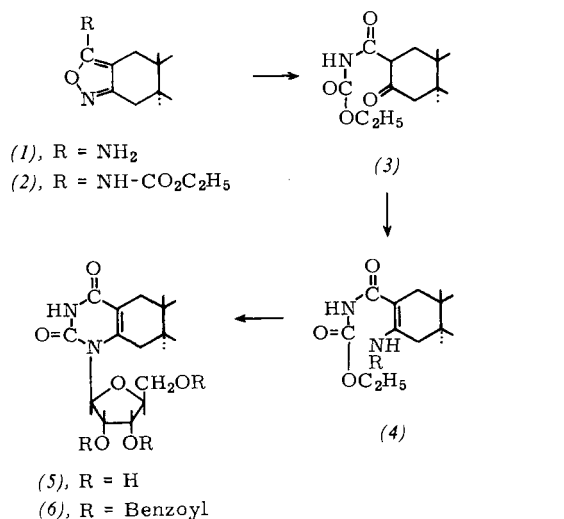


Kondensation von (4) mit Xylochinon lediglich das Isomer (7). Reaktion von (4) mit 2,4-Dimethylcyclopent-2-en-1,5-dion (8) ergibt das Derivat (9) des 14 β -Östrons, während bei der Umsetzung von (8) mit dem Dien (1), d.h. mit der Verbindung ohne Acetoxygruppe, das Isomer (10) gebildet wird.

Steroid-nucleoside

P. de Ruggieri, C. Gandolfi und U. Guzzi, Mailand (Italien)

Die erste Synthese eines Steroid-nucleosids, d.h. des Uridin-Derivates (5), ging vom 5'-Aminoisoxazol (1) aus. Das 5'-Carbamat (2) öffnet bei der Hydrierung den Ring und bildet schließlich das 3-Keton (3). Dessen Kondensation mit D-



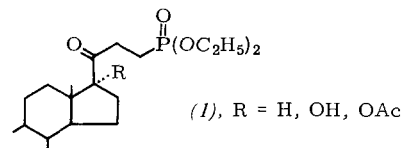
Ribosylamin ergab (4), aus dem bei der Behandlung mit Alkali (5) entsteht.

Zur Synthese des Cytidin-Derivates (8) ließ man die Tri-O-benzoyl-Verbindung (6) mit P₂S₅ reagieren (7) und ersetzte die SH-Gruppe mit alkoholischem Ammoniak durch die NH₂-Gruppe.

Steroid-phosphonsäuren

S. Hirai, R. G. Harvey und E. V. Jensen, Chicago, Ill. (USA)

Phosphonate RPO₃R₂ gleichen den biologisch wichtigen Phosphaten ROPO₃R₂ in mancher Hinsicht, doch kann der im Phosphonat direkt an den Phosphor gebundene Rest R enzymatisch nicht entfernt werden. Steroid-21a-phosphonate (1), die als Analoga der 21-Phosphate (CH₂ durch O ersetzt) gelten können, erhält man auf folgendem Weg: ein 20-Ketosteroid wird mit Formaldehyd und Pyrrolidin in Dimethoxyäthan zur Mannich-Base umgesetzt. Nach der Quaternierung mit Methyljodid reagiert diese glatt mit Trialkylphosphit zum Phosphonsäure-dialkylester (1).



Phosphonate wurden so aus Pregnenolon und 17 α -Hydroxypregnenolon sowie aus den 3-Acetaten dieser Verbindungen synthetisiert. 17 α -Acetoxysteroiden machen bei der Mannich-Reaktion Schwierigkeiten. Man setzt daher die 17 α -Hydroxy-Verbindung zur Mannich-Base um und acetyliert diese mit Essigsäureanhydrid in Pyridin bei Raumtemperatur.

21a-Phosphonate der Δ^5 -3-Hydroxysteroiden ergeben die Δ^4 -3-Ketone, wenn man sie 2 min bei 0°C mit Chromsäure in Aceton/H₂SO₄ behandelt.

Die 21a-Phosphonsäure-dialkylester lassen sich durch Erhitzen mit Na-Propylmercaptid in Alkohol zu den Monooestern verseifen.

Die Struktur des „ α -Cholestanols“

N. Katsui, Y. Yasunari, I. Suzuki, T. Masamune und T. Irie, Sapporo (Japan)

Diels und Abderhalden erhielten 1906 durch Behandlung von Cholesterin mit Natrium in Isoamylalkohol eine als „ α -Cholestanol“ bezeichnete Verbindung, deren Struktur bisher nicht geklärt wurde. Die Spektren der Substanz zeigen eine Alkylgruppe an einem zu C-3 benachbarten C-Atom an. Die negative Verschiebung des molekularen Drehvermögens bei der Acetylierung und der positive Cotton-Effekt des Ketons sprechen für eine Isoamylcholestan-Struktur. NMR- und IR-Spektrum sowie das chemische Verhalten beweisen eine äquatoriale OH-Gruppe an C-3. Diese Befunde zeigen, daß „ α -Cholestanol“ 2 α -Isoamylcholestan-3 β -ol ist. Die Struktur wurde durch Synthese (direkte Alkylierung von Cholesterin) bewiesen.

Perchlorsäure-katalysierte Synthese von Enol-lactonen und Enol-acetaten in der Steroid-Reihe

B. E. Edwards und P. N. Rao, San Antonio, Texas (USA)

Die Verwendung von Perchlorsäure als Katalysator für die Synthese von Enol-acetaten der Steroide hat zuerst Barton beschrieben [3]. Jetzt ließ sich zeigen, daß das Enol-lacton (2), R = OAc, aus der Ketosäure (1) mit 1 M Essigsäureanhydrid/0,001 M Perchlorsäure/Äthylacetat bei 20 bis 25°C nach 3 min Reaktionszeit mit über 90% Ausbeute entsteht. Früher

[3] D. H. R. Barton et al., J. chem. Soc. (London) 1954, 747.