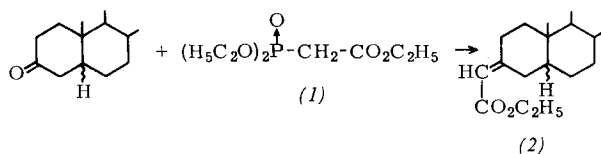


konnte diese Verbindung nur durch längeres Kochen der Ketosäure mit Essigsäureanhydrid/Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid/wasserfreiem Natriumacetat dargestellt werden. Das neue Verfahren ist für die Darstellung von 4-<sup>14</sup>C-Steroiden wichtig. In gleicher Weise können konjugierte Ketone des Typs (3) bei Raumtemperatur in 5 min quantitativ in die Enolacetate (4) übergeführt werden. Verlängerung der Reaktionszeit auf 15 min bewirkt Acetylierung stark gehinderter 11 $\beta$ - und 17 $\alpha$ -Hydroxygruppen. Nach 1 Std. Reaktionszeit erhält man Enolacetate von 3-Ketosteroiden, nicht aber von 20-Ketosteroiden.

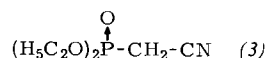
#### Alkylierung von Steroiden mit Phosphonat-Carbanionen

A. K. Bose und R. T. Dahill, jr., Hoboken, N.J. (USA)

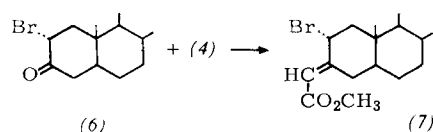
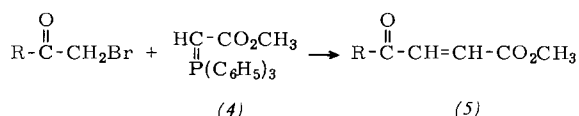
3-Ketosteroiden reagieren mit dem Phosphonsäureester (1) zu ungesättigten Estern (2), deren Seitenkette in eine solche vom Corticoid-Typ umgewandelt werden kann. Die Alkylierung versagt jedoch bei 6-, 7-, 12- und 17-Ketonen, oder wenn die Carbonylgruppe in Konjugation zu einer Doppelbindung steht.



Dagegen reagiert Cyanmethylphosphonsäure-diäthylester (3) sowohl mit 3-, 17- und 20-Ketonen als auch mit  $\Delta^4$ -3-Ketosteroiden.



Die Umsetzung von  $\alpha$ -Bromketonen mit dem Phosphoran (4), die in der aliphatischen Reihe zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Ketoestern (5) führt, ergibt bei  $\alpha$ -Bromcyclohexanon  $\alpha,\beta$ -



ungesättigte  $\gamma$ -Bromester (7). Während diese Reaktion mit 2-Brom-3-ketosteroiden (6) bereits unter milden Bedingungen eintritt, wird Cholestan-3-on durch das Phosphoran selbst unter energischen Bedingungen nicht verändert.

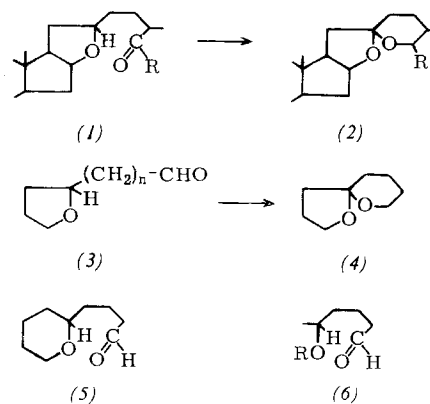
#### Ringschluß unter Hydrid-Verschiebung

F. Sondheimer, G. W. Krakower, R. D. Youssefyeh und Y. Mazur, Rehovot (Israel)

Steroid-Sapogenine isomerisieren an C-25 durch eine intramolekulare Redox-Reaktion, an der eine Hydrid-Verschiebung im Sinne der Formeln (1)  $\rightarrow$  (2) beteiligt ist. Der cyclische Diäther (2) bildet sich aus dem Aldehydiäther (1) glatt unter dem Einfluß von Säure.

Eine Untersuchung über die Anwendungsbreite dieser Reaktion ergab, daß aus 3-(2-Tetrahydrofuryl)-butanal (3),  $n = 3$ , mit Schwefelsäure oder Bortrifluorid glatt das Ketal (4) entsteht, das einen neuen sechsgliedrigen Ring enthält. Die Umsetzung tritt hingegen beim Propanal-Derivat (3),  $n = 2$ , und beim Pentanal-Derivat (3),  $n = 4$ , nicht ein. Der Tetrahydrofuran-Ring in (3) kann durch einen Tetrahydropyran-Ring (5) ersetzt werden. Vollkommen acyclische Aldehydiäther (6) geben die Reaktion nicht.

Auch Ketoäther eignen sich als Ausgangsmaterial, wenn auch schlechter als Aldehydiäther (die Ausbeuten sind geringer).



#### Stereospezifische Hydrierung konjugierter Doppelbindungen in Steroiden durch Darmbakterien

K. Schubert, J. Schlegel und Cläre Hörhold, Berlin

Dehydro-epiandrosteron wird durch Darmbakterien unter anaeroben Bedingungen in Aetiocholanon umgewandelt, wobei  $\Delta^4$ -Androsten-3,17-dion und Aetiocholan-3,17-dion als Zwischenprodukte auftreten. Durch *Clostridia* werden  $\Delta^4$ -3-Ketosteroiden, z.B. Testosteron, Progesteron, Desoxycorticosteron oder Cortison hydriert. Obwohl dabei vier Isomere möglich sind, entstehen nur die 3 $\alpha$ -OH-5 $\beta$ -Derivate. Als Zwischenprodukte treten 3-Keto-5 $\beta$ -steroiden auf. Sauerstoff-Funktionen in 11- oder 17-Stellung oder in der Seitenkette werden nicht angegriffen und beeinflussen die Hydrierung nicht. Lediglich  $\Delta^4$ -Cholestan-3-on wurde nicht umgesetzt.  $\Delta^{1,4}$ -3-Ketosteroiden werden stereospezifisch in 3 $\alpha$ ,5 $\beta$ -Hexahydroverbindungen verwandelt, wobei zuerst die  $\Delta^4$ -Doppelbindung hydriert wird.  $\Delta^{4,6}$ -Androstadien-3,17-dion wird durch *Clostridium paraputrificum* stereospezifisch zu  $\Delta^6$ ,5 $\beta$ -Androsten-3 $\alpha$ -ol-17-on hydriert. In gleicher Weise entstehen aus  $\Delta^{1,4,6}$ -Androstatrien-3,17-dion  $\Delta^{1,5}$ ,5 $\beta$ -Androstadien-3,17-dion,  $\Delta^{4,6}$ -Androstadien-3,17-dion und  $\Delta^6$ ,5 $\beta$ -Androsten-3 $\alpha$ -ol-17-on.

[VB 830]