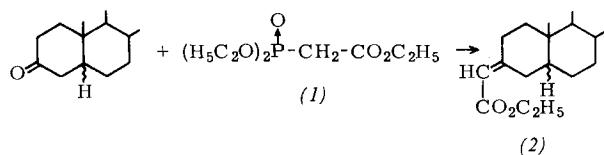


konnte diese Verbindung nur durch längeres Kochen der Ketosäure mit Essigsäureanhydrid/Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid/wasserfreiem Natriumacetat dargestellt werden. Das neue Verfahren ist für die Darstellung von 4^{14}C -Steroiden wichtig. In gleicher Weise können konjugierte Ketone des Typs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

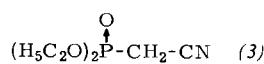
Alkylierung von Steroiden mit Phosphonat-Carbanionen

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

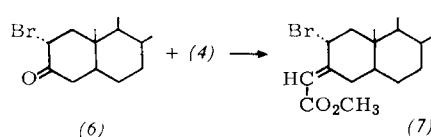
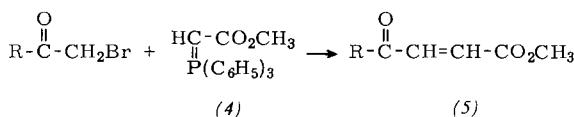
3-Ketosteroide reagieren mit dem Phosphonsäureester (1) zu ungesättigten Estern (2), deren Seitenkette in eine solche vom Corticoid-Typ umgewandelt werden kann. Die Alkylierung versagt jedoch bei 6-, 7-, 12- und 17-Ketonen, oder wenn die Carbonylgruppe in Konjugation zu einer Doppelbindung steht.



Dagegen reagiert Cyanmethylphosphonsäure-diäthylester (3) sowohl mit 3-, 17- und 20-Ketonen als auch mit Δ^4 -3-Ketosteroïden.



Die Umsetzung von α -Bromketonen mit dem Phosphoran (4), die in der aliphatischen Reihe zu α,β -ungesättigten γ -Ketoestern (5) führt, ergibt bei α -Bromcyclohexanonen α,β -



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

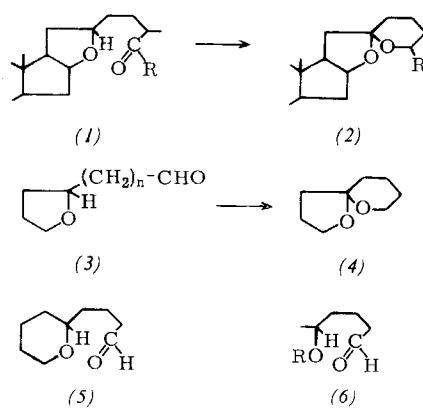
Ringschluß unter Hydrid-Verschiebung

F. Sondheimer, G. W. Krakower, R. D. Youssefeyeh 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 Aetiocholanolon umgewandelt, wobei Δ^4 -Androsten-3,17-dion und Aetiocholan-3,17-dion als Zwischenprodukte auftreten. Durch *Clostridia* werden Δ^4 -3-Ketosteroide, z.B. Testosteron, Progesteron, Desoxycorticosteron oder Cortison hydriert. Obwohl dabei vier Isomere möglich sind, entstehen nur die $3\alpha,5\beta$ -Derivate. Als Zwischenprodukte treten 3-Keto- 5β -steroids auf. Sauerstoff-Funktionen in 11- oder 17-Stellung oder in der Seitenkette werden nicht angegriffen und beeinflussen die Hydrierung nicht. Lediglich Δ^4 -Cholesten-3-on wurde nicht umgesetzt. $\Delta^{1,4}$ -3-Ketosteroide werden stereospezifisch in $3\alpha,5\beta$ -Hexahydroverbindungen verwandelt, wobei zuerst die Δ^4 -Doppelbindung hydriert wird. $\Delta^{4,6}$ -Androstadien-3,17-dion wird durch *Clostridium paraputificum* stereospezifisch zu $\Delta^{6,5\beta}$ -Androsten-3 α -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 α -ol-17-on.

[VB 830]