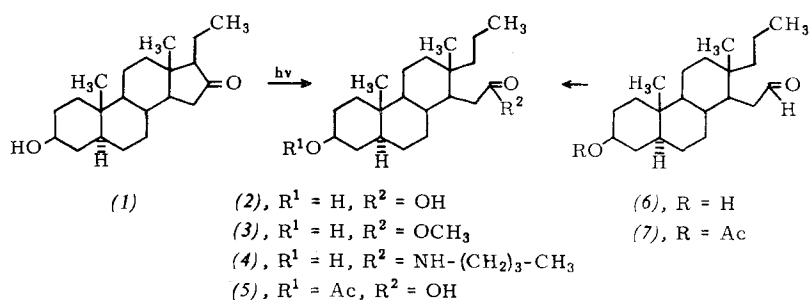


- [2] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 182 (1967).
 [3] A. Müller et al., unveröffentlicht.
 [4] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F. 54, 229 (1967).
 [5] A. Müller u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 348, 71 (1966).

Photolyse von 3 β -Hydroxy-5 α -pregnan-16-on^[1]

Von G. Adam^[*]

Zur Klärung des photochemischen Verhaltens von 16-Oxo-Steroiden wurde eine 0,025 M Lösung von 3 β -Hydroxy-5 α -pregnan-16-on (1) ^[2] in wässrigem Dioxan mit einem 500-W-Quecksilberhochdruckbrenner unter Argon extern bestrahlt (3 Std., 25 °C, Quarzapparatur, Kolbenabstand 6 cm). Abtrennung und Reinigung über das gut kristallisierende Piperidinium-Salz (Fp = 118 °C) lieferte in 61 % Ausbeute eine Steroidcarbonsäure C₂₁H₃₆O₃ [Fp = 178–180 °C, $[\alpha]_D^{20} = -15,7^\circ$ (CHCl₃)] mit IR-Banden (Nujol) bei 1683, 1718, 1743 (Säurecarbonyl) und 3460 cm⁻¹ (Hydroxyl),



die im Elektronenanlagerungs-Massenspektrum ^[3] Hauptfragmente bei m/e = 335 (M-1) und 317 (M-1-18), Wasserabsplattung) zeigt.

Die dem Photoprodukt zukommende Struktur der 3 β -Hydroxy-16,17-seco-5 α -pregnan-16-säure (2) wurde durch Synthese aus 3 β -Hydroxy-16,17-seco-5 α -pregnan-16-aldehyd (6) ^[2] bewiesen: Acetylierung von (6) mit Acetanhydrid/Pyridin (16 Std., 20 °C) ergibt nahezu quantitativ die amorphe O-Acetyl-Verbindung (7), $[\alpha]_D^{20} = -14,9^\circ$, IR-Banden bei 1245 und 1748 (O-Acetyl) sowie 1732 und 2720 cm⁻¹ (Aldehyd), welche durch Chromsäure-Oxidation in Aceton/verd. Schwefelsäure in die Secosäure (5), Fp = 148–150 °C, $[\alpha]_D^{20} = -23,0^\circ$, IR-Banden: 1245 (O-Acetyl), 1697, 1718, 1745 (Säure- und Estercarbonyl) und 3475 cm⁻¹ (Säure-OH), übergeht (Ausbeute 60 %). Verseifung mit 2,5-proz. methanolischer Kalilauge (1 Std., 80 °C) liefert mit 81 % Ausbeute (2) ^[4].

Bei UV-Bestrahlung des 16-Ketons (1) in anderen protonischen Lösungsmitteln entstehen entsprechende Carbonsäure-Derivate. So liefert die Photolyse in wasserfreiem Methanol nach Chromatographie an Al₂O₃ mit 52 % Ausbeute den amorphen 3 β -Hydroxy-16,17-seco-5 α -pregnan-16-säure-methylester (3), $[\alpha]_D^{18} = -28,3^\circ$, IR-Banden (CCl₄): 1155, 1748 (Methylester) und 3629 cm⁻¹ (Hydroxyl), Elektronenanlagerungs-Massenspektrum: m/e = 349 (M-1) und 331 (M-1-18). Analog erhält man bei UV-Bestrahlung von (1) in n-Butylamin (6 Std., 25 °C) mit 49 % Ausbeute das Amid (4), Fp = 218–220 °C, $[\alpha]_D^{20} = -5,0^\circ$, IR-Banden (Nujol): 1555, 1660 (sek. Amid) und 3315 cm⁻¹ (Hydroxyl), Elektronenanlagerungs-Massenspektrum: m/e = 390 (M-1).

Wie für andere cyclische Ketone nachgewiesen ^[5], ist für die UV-induzierte Bildung der 16,17-seco-Verbindungen (2) bis

(4) eine homolytische α -Spaltung des n \rightarrow π^* -angeregten 16-Ketons (1) zum Alkyl-Acyl-Diradikal (8) anzunehmen, das durch intramolekulare Wasserstoffwanderung gemäß (9) zum Keten (10) disproportioniert. Addition von nucleophilen Lösungsmittelmolekülen ergibt (2)–(4). Bei UV-Bestrahlung von (1) in Benzol konnte das intermediäre Auftreten des Ketens (10) durch eine charakteristische IR-Bande bei 2108 cm⁻¹ bestätigt werden.

Eingegangen am 14. September 1967 [Z 622]

[*] Dr. G. Adam

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
 DDR 4325 Gatersleben, Kreis Aschersleben

[1] Photochemische Reaktionen, XI. Mitteilung. – X. Mitteilung: G. Adam, Chem. Ber., im Druck.

[2] G. Adam u. K. Schreiber, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] Für die Aufnahme der Elektronenanlagerungs-Massenspektren danke ich Herrn Dr. R. Tümmeler, Dresden.

[4] R_F=0,44 an Kieselgel G (Merck), Laufmittel CHCl₃/CH₃OH 9:1. Nachweis mit Jod.

[5] Vgl. G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 211 (1965).

Synthese eines Morphinan-Derivates durch oxidativen Ringschluß^[1]

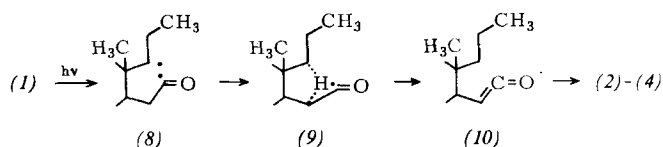
Von B. Franck, G. Dunkelmann und H. J. Lubs^[*]

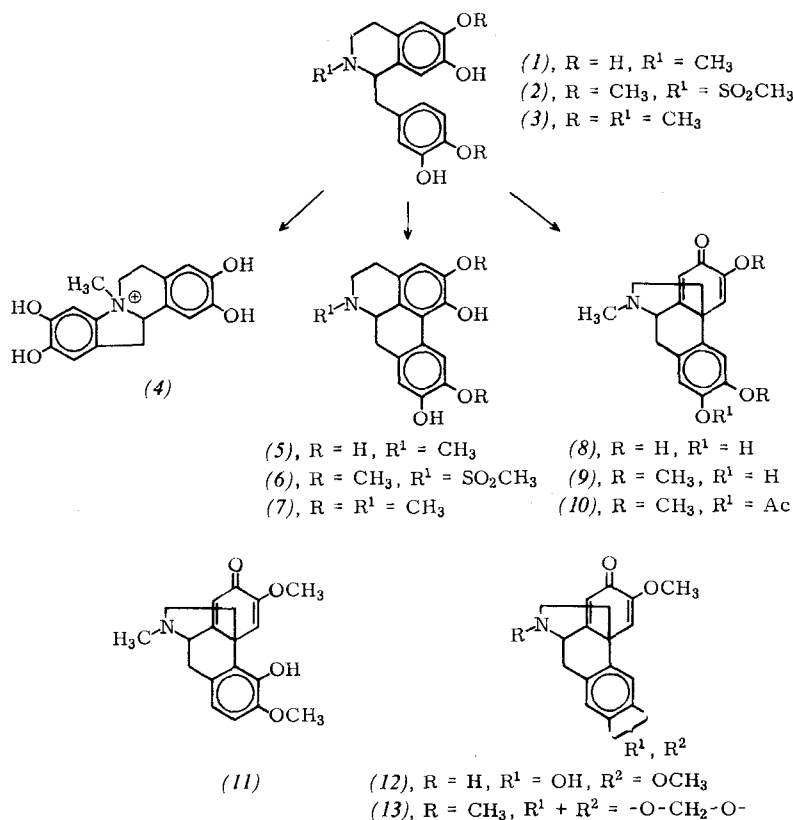
Frühere Versuche, Laudanosolin (1) durch biogeneseähnliche Oxidation zu Aporphin- (5) und Morphinan-Alkaloiden (8) zu kondensieren, hatten das Pyrrocolin (4) ergeben ^[2]. Später konnten wir zeigen, daß aus Laudanosolin mit guter Ausbeute auch Aporphine gebildet werden, wenn man bei der Oxidation den Stickstoff quaterniert ^[3] oder die Brenzcatechingruppen komplexiert ^[4]. Barton et al. ^[5] gelang mit Hilfe der Isotopenverdünnungsanalyse der Nachweis, daß bei der MnO₂-Oxidation des Dimethylaudanosolins Reticulin (3) mit 0,024 % Ausbeute ein Morphinan-Derivat, das Salutaridin (11), entsteht. Wir berichten nun über die präparative Synthese eines Morphinan-Derivates (9) durch oxidative Kondensation von Reticulin (3).

Nach Erfahrungen bei oxidativen Kondensationen anderer Alkaloidvorstufen ^[3] kommt es zur Erzielung höherer Ausbeuten darauf an, oxidative Nebenreaktionen am Stickstoff sowie intermolekulare Kondensation und Polymerisation zu verhindern. Da sich Oxidationen am Stickstoff durch Acylierung zurückdrängen lassen, wurde zunächst N-Mesyl-norreticuliculin (2) (Fp = 205 °C) dargestellt und mit MnO₂ in CHCl₃ oxidiert. Mit 40 % Ausbeute entstand kristallines N-Mesyl-norisoboldin (6) ^[6], Fp = 238 °C, Massenspektrum bei 70 eV: m/e = 391 (M), 311 (M-CH₃SO₂H), 283 (Basisspitze, M-CH₂=NH-SO₂CH₃).

UV-Spektrum in CH₃OH: λ_{\max} (log ϵ) = 220 (4,57), 282 (4,06), 305 m μ (4,16). Somit kondensiert das N-Mesyl-norreticuliculin (2) bevorzugt zum Aporphin. Morphinan-Derivate ließen sich bei chromatographischer Untersuchung des Oxidationsgemisches nicht nachweisen.

Danach wurde tertiäres Reticulin (3) unter Anwendung einer heterogenen Variante des Zieglerschen Verdünnungsprinzips mit MnO₂ in CHCl₃ oxidiert. Um die Konzentration der Reticulinmoleküle auf der Oberfläche des Oxidationsmittels mög-





lichst klein und den Abstand zwischen ihnen groß zu halten, wurde durch Vermischen des MnO_2 mit der dreifachen Gewichtsmenge Kieselgel (Korndurchmesser $< 0,08$ mm, E. Merck) eine zusätzliche aktive Adsorptionsoberfläche angeboten. Durch Chromatographie des Reaktionsgemisches mit Benzol/ CH_3OH (5:1) an Kieselgel ließ sich mit 4 % Ausbeute das Morphinan-Derivat Isosalutaridin (9) als kristallisiertes Acetat (10) isolieren: $F_p = 203^\circ C$, Massenspektrum bei 70 eV: $m/e = 369$ (M) (Basisspitze), 341 (M-CO), 326 (M-COCH₃), 298 (326-CO), 284 (326-CH₂=N=CH₂), UV-Spektrum in CH_3OH : λ_{max} (log ϵ) 204 (4,51), 232 (4,15), 283 m μ (3,81).

IR-Spektrum in KBr: 1760 (Ester), 1666, 1641, 1620 cm^{-1} (Dienon), NMR-Spektrum in $CDCl_3$: $\delta = 6,33$ (H an C-8), 6,36 (H an C-1), 6,92 und 6,83 (H an C-5 und C-4), 2,30 (COCH₃), 2,47 (NCH₃), 3,81 (OCH₃). Die Struktur des Isosalutaridin-monoacetates (10) ging aus diesen Daten eindeutig hervor. Sie wurde durch protonenkatalysierte Umlagerung mit Acetanhydrid/konz. H_2SO_4 bestätigt, die wie beim Morphin zu einem kristallinen Aporphin führte.

Wahrscheinlich kommt die Oxidation unter Anwendung des heterogenen Verdünnungsprinzips, durch die erstmalig nach Oxidation des Reticulins ein Morphinan-Derivat isoliert werden konnte, den Bedingungen in der Zelle besonders nahe. Außer Isosalutaridin (9) ließ sich aus dem Oxidationsgemisch mit 6 % Ausbeute kristallines Isoboldin (7), $F_p = 124^\circ C$ [7], jedoch kein Salutaridin (11) gewinnen. Isosalutaridin (9) unterscheidet sich nur geringfügig von zwei kürzlich aus Croton- und Papaver-Arten isolierten Alkaloiden, Flavinin (12) [8] und Amurin (13) [9]. Die Darstellung von (9) kann daher zugleich als erste, fast vollendete Totalsynthese der beiden neuen Alkaloide (12) und (13) sowie als Modellreaktion für deren Biosynthese angesehen werden.

Eingegangen am 18. September 1967 [Z 621]

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. G. Dunkelmann und Dipl.-Chem. H. J. Lubs
 Institut für Organische Chemie der Universität
 23 Kiel, Neue Universität

[1] 9. Mitteilung über Biogeneseähnliche Alkaloidsynthesen durch oxidative Kondensation. — 8. Mitteilung: [4].

[2] C. Schöpf u. K. Thierfelder, Liebigs Ann. Chem. 497, 22 (1932); R. Robinson u. S. Sugawara, J. chem. Soc. (London) 1932, 789.

[3] B. Franck u. G. Schlingloff, Liebigs Ann. Chem. 659, 123 (1962); B. Franck, G. Blaschke u. G. Schlingloff, Angew. Chem. 75, 957 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 192 (1964); DBP. 1203784 u. 1207932, Engl. Pat. 997495 (Farbenfabriken Bayer AG.).

[4] B. Franck u. L.-F. Tietze, Angew. Chem. 79, 815 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 799 (1967); DBP.-Anmeldung F 53029 IV d/12p (Farbenfabriken Bayer AG.).

[5] D. H. R. Barton, G. W. Kirby, W. Steglich u. G. M. Thomas, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 203; J. chem. Soc. (London) 1965, 2423.

[6] A. H. Jackson u. J. A. Martin, J. chem. Soc. (London) 1966, 2061, erhielten bei der Oxidation von *N*-Mesyl-norreticulins "under a variety of different conditions" kein Aporphin.

[7] Isoboldin isolierten auch W. Wan-Chiu Chan u. P. Maitland, J. chem. Soc. (London) 1966, 753, nach Oxidation von Reticulin mit $K_3[Fe(CN)_6]$ mit 5–6 % Ausbeute als einziges Oxidationsprodukt.

[8] K. L. Stuart u. C. Chambers, Tetrahedron Letters 1967, 2879.

[9] A. Flentje, W. Döpke u. P. W. Jeffs, Naturwissenschaften 52, 259 (1965).

Umsetzung von Perchlor-1,3,5-trisilacyclohexan mit Methylmagnesium-chlorid

Von G. Fritz und N. Szczepanski[*]

1,1,3,3,5,5-Hexachlor-1,3,5-trisilacyclohexan ($SiCl_2-CH_2$)₃ (1) reagiert an der $SiCl_2$ -Gruppe [1] ohne Änderung des Ringgerüsts. Umsetzungen am Gerüst-C-Atom setzen eine Substitution der CH_2 -Gruppe voraus, z.B. durch Photochlorierung zu ($SiCl_2-CCl_2$)₃ (2) [2]. Chlor am Brücken-C-Atom der Carbosilane ist erhöht reaktionsfähig, was auch das (SiH_2-CCl_2)₃ [3] erkennen läßt. Umsetzungen von (Cl_3Si)₂CCl₂ mit CH_3MgCl führten zu $[(CH_3)_3Si]_2C=CH_2$, $[(CH_3)_3Si]_2CH_2$ und $[(CH_3)_3Si]_2CH(CH_3)$ [4].

Perchlor-1,3,5-trisilacyclohexan (2) bildet mit überschüssigem CH_3MgCl ein Gemisch aus mehreren Verbindungen [5], aus dem gaschromatographisch die drei Hauptsubstanzen