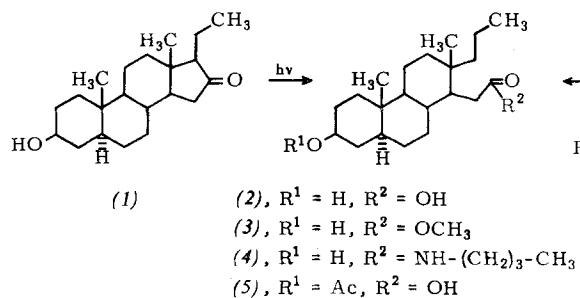


- [2] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 182 (1967).
 [3] A. Müller et al., unveröffentlicht.
 [4] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F. 54, 229 (1967).
 [5] A. Müller u. G. Gattow, Z. anorg. allg. Chem. 348, 71 (1966).

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

Von G. Adam^[*]

Zur Klärung des photochemischen Verhaltens von 16-Oxo-Steroiden wurde eine 0,025 M Lösung von 3β -Hydroxy- 5α -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 $C_{21}H_{36}O_3$ [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),

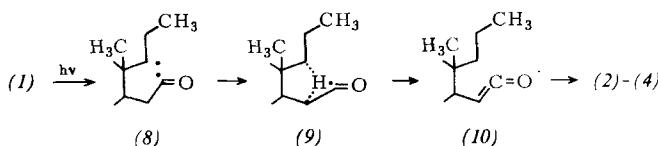


die im Elektronenanlagerungs-Massenspektrum^[3] Hauptfragmente bei m/e = 335 (M-1) und 317 (M-1-18), Wasserabspaltung) zeigt.

Die dem Photoprodukt zukommende Struktur der 3β -Hydroxy-16,17-seco- 5α -pregnan-16-säure (2) wurde durch Synthese aus 3β -Hydroxy-16,17-seco- 5α -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 3β -Hydroxy-16,17-seco- 5α -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 $n \rightarrow \pi^*$ -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

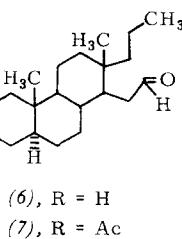
[1] Photochemische Reaktionen, XI. Mitteilung. – X. Mitteilung: G. Adam, Chem. Ber., im Druck.

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

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

[4] RF=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 biogenesähnliche 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-norreticulin (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 (Basis spitze, 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-Mesylnorreticulin (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-