

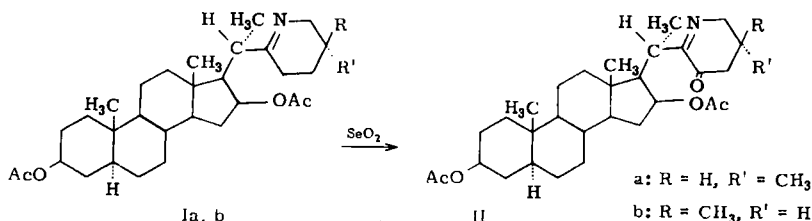
KLAUS SCHREIBER und HELMUT RIPPERGER

Notiz zur Seldioxydoxydation von Iminen¹⁾Darstellung von $\Delta^{22(N)}$ -22.26-Imino-5 α -cholesten-23-onen

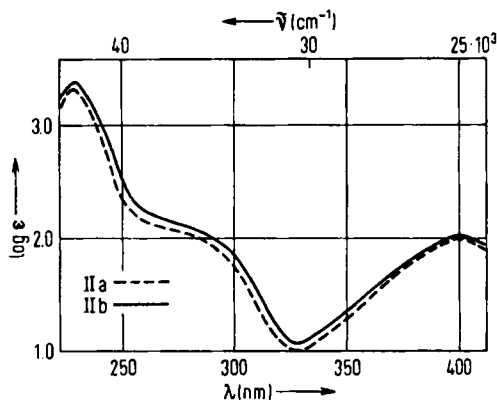
Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut für Kulturpflanzenforschung, Gatersleben

(Eingegangen am 29. Mai 1963)

Im Verlauf unserer Arbeiten zur Synthese von Solanocapsin, dem 16 \rightarrow 23-Cyclohemiketal von (22R,25R)-3 β -Amino-22.26-imino-5 α -cholestan-16 β -ol-23-on²⁾, standen wir vor der Aufgabe, 22.26-Imino-23-keto-16 β -hydroxy-Steroide zu synthetisieren. Es gelang uns, (25R)- (Ia)³⁾ und (25S)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-5 α -cholest-22(N)-en (Ib)⁴⁾ durch



Reaktion mit 1 Mol. Seldioxyd in Dioxan in die 23-Ketone IIa und IIb zu überführen. Die Konstitution der Ketoverbindungen ergab sich auf Grund von Elementaranalyse, IR- und UV-Spektren. Das UV-Spektrum (s. Abbild.) läßt deutlich eine zur Doppelbindung



UV-Spektren
von (25R)- (IIa) und
(25S)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-
imino-5 α -cholest-22(N)-en-23-on
(IIb) (Lösungsmittel:
Methanol)

konjugierte Ketogruppe erkennen. Eine Aktivierung der 23-Methylengruppe hatten bereits Y. SATO und N. IKAHAWA⁵⁾ bei Umsetzung von (25R)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-cholesta-5.22(N)-dien und (25S)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-5 α -cholest-22(N)-en (Ib) mit salpetriger Säure nachgewiesen, wobei 23-Oximino-Derivate entstanden.

¹⁾ Solanum-Alkaloide, XXXIII.; XXXII. Mitteil.: G. ADAM und K. SCHREIBER, Tetrahedron Letters [London] **15**, 943 [1963].

²⁾ Zur Konstitution von Solanocapsin vgl. K. SCHREIBER und H. RIPPERGER, Liebigs Ann. Chem. **655**, 114 [1962].

³⁾ G. ADAM, Dissertat., Univ. Jena 1962.

⁴⁾ Y. SATO, H. G. LATHAM JR. und N. IKAHAWA, J. org. Chemistry **25**, 1962 [1960].

⁵⁾ J. org. Chemistry **26**, 5058 [1961].

Unser Resultat ist zugleich ein Beitrag zur Reaktion von Selendioxyd mit Verbindungen, welche eine $N=CR-CH_2$ -Gruppierung, jedoch keinen heterocyclischen aromatischen Ring, wie beispielsweise die Picoline, enthalten. Diese Reaktion dürfte allgemein anwendbar sein.

Über weitere Umsetzungen der synthetisierten 23-Keto-Verbindungen IIa und IIb wird in Kürze berichtet.

Herrn Dr. K. HELLER, Wissenschaftliche Laboratorien von Jenapharm, Jena, danken wir für die Aufnahme der IR-Spektren. Die Mikroelementaranalysen wurden von Herrn Dr. W. KNOBLOCH, Institute für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Pharmakologie, Berlin-Buch, ausgeführt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch nach Boëtius bestimmt und sind korrigiert. Die spezif. Drehungen wurden in Chloroform gemessen (mittl. Fehler des Mittelwertes $\pm 1.5^\circ$). Die IR-Spektren wurden mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10 in Nujol, die UV-Spektren mit dem Zeiss-Universal-Spektrophotometer VSU 1 in Methanol aufgenommen. Die Trocknung der Proben zur Elementaranalyse erfolgte bei 100° i. Hochvak. über P_2O_5 /Paraffin bis zur Gewichtskonstanz.

(25R)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-5 α -cholest-22(N)-en-23-on (IIa): 111 mg frisch sublimiertes Selendioxyd wurden in 20 ccm Dioxan und 0.1 ccm Wasser unter Erwärmen auf $50-60^\circ$ gelöst. Nach Zugabe von 500 mg Ia³⁾ (Schmp. $133-135^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$: $+86.1^\circ$) schied sich rotes Selen ab. Die Reaktionsmischung blieb 2 Stdn. bei 70° und anschließend 3 Stdn. bei 101° stehen. Vom inzwischen schwarz gewordenen Selen wurde abfiltriert, das Selen mit wenig Dioxan gewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne destilliert. Dünnschichtchromatographisch⁶⁾ war im Rückstand neben der Ausgangssubstanz (R_F 0.50, braune Farbreaktion) eine mit Jodreagens gelb reagierende Verbindung (R_F 0.72) nachweisbar. Der Rückstand wurde an 100 g Al_2O_3 der Aktivität III mit Benzol chromatographiert. Die Fraktionen (zu 20 ccm) 6–13 enthielten IIa. Aus Äther/n-Hexan 320 mg (62%) gelbe Nadeln vom Schmp. $167-168^\circ$; $[\alpha]_D^{25}$: $+58.1^\circ$ ($c = 0.68$); λ_{max} (log ϵ) = 228 nm (3.30), 397 nm (1.97) (Abbild.).

$C_{31}H_{47}NO_5$ (513.7) Ber. C 72.48 H 9.22 N 2.73 Gef. C 72.38 H 9.36 N 2.71

IR-Banden: 1740 (O-Acetyl), 1703 (Keton), 1636 (C=N), 1390, 1378, 1356, 1337, 1313, 1303, 1245 (O-Acetyl), 1175, 1138, 1119, 1076, 1030, 996, 964, 952, 941, 928, 911, 895, 887, 870, 865, 844, 831/cm.

(25S)-3 β .16 β -Diacetoxy-22.26-imino-5 α -cholest-22(N)-en-23-on (IIb): Die Darstellung erfolgte aus 500 mg Ib⁴⁾ (Schmp. $134-136^\circ$, $[\alpha]_D^{25}$: $+4.1^\circ$) auf gleiche Weise wie in der (25R)-Reihe. Dünnschichtchromatographisch⁶⁾ war neben der Ausgangssubstanz (R_F 0.49, braune Farbreaktion) eine mit Jodreagens gelb reagierende Verbindung (R_F 0.72) nachweisbar. Nach Chromatographie an Al_2O_3 erhielt man 155 mg (30%) gelbgrüne Kristalle vom Schmp. $152-154^\circ$; $[\alpha]_D^{25}$: -16.3° ($c = 1.01$); λ_{max} (log ϵ) = 227 nm (3.36), 397 nm (2.01) (Abbild.).

$C_{31}H_{47}NO_5$ (513.7) Ber. C 72.48 H 9.22 N 2.73 Gef. C 72.86 H 9.42 N 2.91

IR-Banden: 1733 (O-Acetyl), 1708 (Keton), 1638 (C=N), 1381, 1365, 1344, 1311, 1300, 1245 (O-Acetyl), 1183, 1170, 1142, 1127, 1117, 1088, 1071, 1060 1036, 995, 979, 966, 948, 940, 929, 914, 899, 890, 862, 840/cm.

⁶⁾ Kieselgel-G (Merck), Chloroform/Methanol (95 : 5), Jodreagens.