

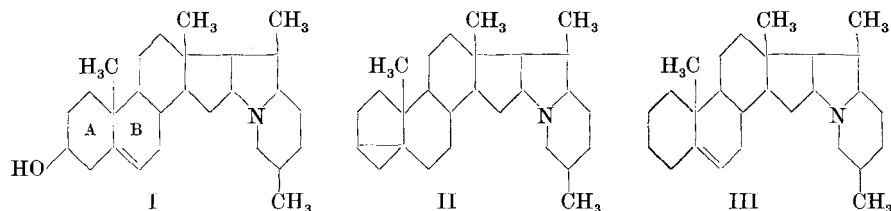
## 221. Reduktion von Solanidin-tosylat zu 3,5-Cyclo-solanidan (i-Solaniden)

von R. Heiz und P. Karrer.

(7. X. 53.)

Bei der Reduktion von Cholesterin-p-toluolsulfonsäureester mittels Lithiumaluminiumhydrid entsteht, wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, neben etwas  $\Delta^5$ -Cholesten i-Cholesten (3,5-Cyclo-cholestan). Analog wurde durch Reduktion von Ergosterin-tosylat mit Lithiumaluminiumhydrid  $\Delta^{7:22}$ -i-Ergostatrien (3,5-Cyclo-ergostadien-(7,22))<sup>2)</sup> und aus 7-Dehydro-cholesterin-tosylat  $\Delta^7$ -i-Cholestadien (3,5-Cyclo-cholesten-(7))<sup>3)</sup> erhalten. Wir haben nunmehr untersucht, ob die Reduktion des Tosylesters des Solanidins (I), welches in Struktur und Konfiguration der Ringe A und B mit Cholesterin übereinstimmt, ebenfalls zu einem i-Steroid führt.

Der Solanidin-p-toluolsulfonsäureester entstand bei der Tosylie rung des Solanidins in Pyridin bei  $-10^\circ$ . Smp. 161–162 $^\circ$ . Bei dessen Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erhielten wir ein Gemisch zweier Substanzen, von denen bisher die eine rein erhalten worden ist. Diese schmilzt bei 149–150 $^\circ$ , lässt sich bei Zimmertemperatur unter den unten beschriebenen Bedingungen mit Pt und Wasserstoff nicht hydrieren und besitzt ein IR-Spektrum (s. Figur), welches die nach *Josien, Fuson & Cary*<sup>3)</sup> für i-Steroide charakteristische Bande 890 cm $^{-1}$  und die von *Barton*<sup>4)</sup> als ebenfalls für i-Steroide typisch angesehene Bande 1010 cm $^{-1}$  aufweist<sup>5)</sup>. Es ist daher nicht zu bezweifeln, dass in dieser Verbindung das 3,5-Cyclo-solanidan (i-Solaniden) (II) vorliegt.



3,5-Cyclo-solanidan nimmt bei der Oxydation mit Phtalmonopersäure 1 Atom Sauerstoff auf, das zur Bildung eines N-Oxydes ver-

<sup>1)</sup> H. Schmid & P. Karrer, Helv. **32**, 1371 (1949). H. Schmid & K. Kägi, Helv. **33**, 1582 (1950).

<sup>2)</sup> P. Karrer & H. Asmis, Helv. **35**, 1926 (1952).

<sup>3)</sup> M.-L. Josien, N. Fuson & A. S. Cary, Am. Soc. **73**, 4445 (1951).

<sup>4)</sup> D. H. R. Barton, Am. Soc. **73**, 4449 (1951).

<sup>5)</sup> Für die Aufnahme und Diskussion des IR.-Spektrums danken wir Herrn Prof. H. Günthard (ETH. Zürich) bestens.

braucht wird;  $\Delta^2$ -Solaniden reduziert 2 Mol Phtalmonopersäure<sup>1)</sup>, wobei das tertiäre N-Atom und die Kohlenstoffdoppelbindung je ein O-Atom fixieren.

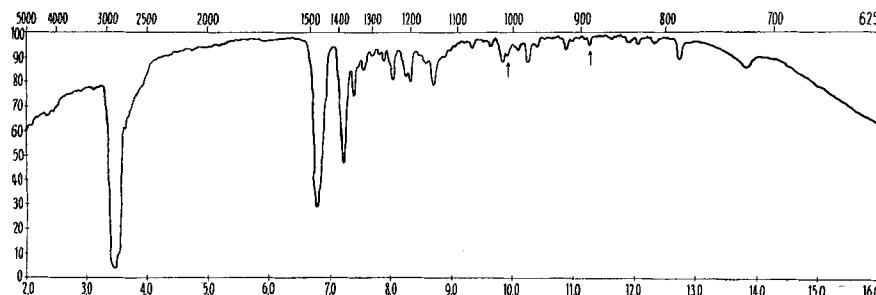


Fig. 1.  
(Aufnahme in Nujol)

Neben i-Solaniden bildet sich bei der Reduktion des Solanidintosylates mit Lithiumaluminiumhydrid eine zweite Verbindung, welche bei der katalytischen Hydrierung (Zimmertemperatur) Wasserstoff aufnimmt; sie liegt noch nicht rein vor. Wahrscheinlich ist sie  $\Delta^5$ -Solaniden (III).

### Experimenteller Teil.

Darstellung von Solanidin-tosylester. 1 g Solanidin (umkristallisiert aus Chloroform/Aceton und im Hochvakuum bei  $70^\circ$  getrocknet) wurde in  $15 \text{ cm}^3$  Pyridin gelöst und rasch auf  $-10^\circ$  abgekühlt. Hierauf setzten wir eine gekühlte Lösung von 1 g Tosylchlorid in  $10 \text{ cm}^3$  Pyridin hinzu und liessen das Gemisch 24 Std. bei derselben Temperatur stehen. Nachher wurde es unter gutem Rühren in Eiswasser gegossen. Nach einiger Zeit wurde der zuerst klebrige und weiche Niederschlag hart und konnte abgeknuscht werden. Der getrocknete Rückstand wog 1,1 g. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Aceton/Wasser blieb der Smp. konstant bei  $161-162^\circ$ . Ausbeute 700 mg (50%). Die leicht rötlich gefärbte Substanz wurde 4 Std. im Hochvakuum bei  $60^\circ$  getrocknet.

$\text{C}_{34}\text{H}_{49}\text{O}_3\text{NS}$	Ber. C 74,0 (551,8)	H 8,95 Gef., 74,23	S 5,81% , 8,94	, 5,72%
---	------------------------	-----------------------	-------------------	---------

Aus den Mutterlaugen der Umkristallisationen konnten nach mehrmaliger Umkristallisation noch 100 mg Solanidin vom Smp.  $215-216^\circ$  zurückgewonnen werden.

Reduktion des Solanidin-tosylesters. 0,5 g Lithiumaluminiumhydrid wurden in  $50 \text{ cm}^3$  Äther gelöst. Unter gutem Rühren und Rückflusskühlung hat man  $75 \text{ cm}^3$  Äther, die 1 g des Tosylesters gelöst enthielten, zugetropft. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch noch 24 Std. im Sieden gehalten und schliesslich das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit Wasser zersetzt. Die ätherische Schicht hat man abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Rückstand fraktioniert aus Chloroform/Aceton kristallisiert, wobei folgende Fraktionen erhalten werden konnten:

- |             |        |                  |
|-------------|--------|------------------|
| 1. Fraktion | 260 mg | Smp. 143-148°    |
| 2. Fraktion | 150 mg | Smp. 110-120°    |
| 3. Fraktion | 110 mg | Smp. 105-115°    |
| 4. Fraktion | 50 mg  | Smp. 104-112°    |
| Total       | 570 mg | (Ausbeute 82,4%) |

<sup>1)</sup> S. Szpilfogel, Helv. 34, 843 (1951).

Jede einzelne dieser Fraktionen haben wir nochmals aus Chloroform/Aceton-Gemisch kristallisiert, wobei folgende Präparate erhalten wurden:

1. Fraktion 260 mg    a) 210 mg Smp. 149—151°  
                            b) 30 mg Smp. 149—150°  
                            c) 20 mg Smp. 110—130°
2. Fraktion 150 mg    a) 100 mg Smp. 115—125°  
                            b) 50 mg Smp. 110—120°
3. Fraktion 110 mg    a) 60 mg Smp. 110—120°  
                            b) 50 mg Smp. 105—115°
4. Fraktion 50 mg    nicht mehr Smp. 104—112°  
                            Smp. 104—112° umkristallisiert

Um feststellen zu können, ob die Fraktionen 1a und 1b einheitlich waren, wurden sie (240 mg) an Zinkkarbonat (150 g) aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Petroläther chromatographiert. Man fing Fraktionen von je 20 cm<sup>3</sup> auf:

Fraktion 1	3 mg	
Fraktion 2	5 mg	
Fraktion 3	7 mg	
Fraktion 4	10 mg	Roh-Smp. 146—148°
Fraktion 5	16 mg	
Fraktion 6	24 mg	
Fraktion 7	28 mg	Roh-Smp. 148—149°
Fraktion 8	26 mg	
Fraktion 9	23 mg	
Fraktion 10	20 mg	
Fraktion 11	14 mg	
Fraktion 12	10 mg	Roh-Smp. 147—149°
Fraktion 13	7 mg	
Fraktion 14	6 mg	
Fraktion 15	4 mg	
Fraktion 16	3 mg	
Fraktion 17—19	7 mg	Roh-Smp. 143—147°
Fraktion 20—22	5 mg	
Total	218 mg	

Da die Smp. der einzelnen Fraktionen fast gleich hoch lagen, haben wir sämtliche Fraktionen wieder vereinigt und nochmals umkristallisiert. Dabei gewann man 190 mg Substanz vom Smp. 149—151°. Zur Analyse wurde sie bei 60° im Hochvakuum getrocknet (3,5-Cyclo-solanidin, i-Solaniden).

$C_{27}H_{48}N$  (381,62) Ber. C 84,96 H 11,36% Gef. C 84,70 H 11,20%  
347 mg in 10 cm<sup>3</sup> Chloroform besaßen die optische Drehung +2,17°;  $[\alpha]_D^{20} = +62,5^\circ$ .

Versuch zur Mikrohydrierung des 3,5-Cyclo-solanidans (i-Solaniden). Bei der Hydrierung in Eisessig mit Platinkatalysator bei 18° nimmt die Substanz keinen Wasserstoff auf. Zur Kontrolle wurde unter denselben Bedingungen eine Mikrohydrierung von Solanidin durchgeführt. 22,8 mg Solanidin nahmen bei 27° 1,46 cm<sup>3</sup> Wasserstoff auf. (Berechnet 1,41 cm<sup>3</sup> für 1 mol).

Oxydation des Isosolanidens mit Phthalmonopersäure. 18,6 mg i-Solaniden wurden in 2 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> einer ätherischen Lösung von Perphthalosäure versetzt, die pro cm<sup>3</sup> ca. 4 mg Persäure enthielt. Nach 24-, 48- und 72-stündigem Stehenlassen bei 0° wurden je 2 cm<sup>3</sup> titriert.

Zeit in Stunden	Verbrauch in cm <sup>3</sup> Hauptversuch	0,05-n. Thiosulfat Blindversuch
24	0,75	1,35
48	0,65	1,30
72	0,65	1,25

Verbraucht wurden somit 0,6 cm<sup>3</sup> Thiosulfat, die, auf die Gesamtmenge umgerechnet, 9,1 mg Phtalmonopersäure entsprechen, was ziemlich genau dem Verbrauch von 1 Mol. Persäure (berechnet 8,87 mg für 18,6 mg Substanz) entspricht.

Die oben erwähnten Fraktionen 1c, 2a und b, 3a und b sowie 4, in welchen neben i-Solaniden eine ungesättigte Verbindung, wahrscheinlich  $\Delta^5$ -Solaniden, enthalten ist, werden noch untersucht.

### Zusammenfassung.

Die Herstellung von Solanidin-p-toluolsulfonsäureester und dessen Reduktion zu 3,5-Cyclo-solanidan (i-Solaniden) mittels Lithium-aluminiumhydrid wird beschrieben.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 222. Die Infrarotspektren von Kettenmolekülen der Formel R'CO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COR''.

### II. Die Normalschwingungen des Symmetrietypus B<sub>u</sub>.

von H. Primas und Hs. H. Günthard.

(29. IX. 53.)

#### 1. Einleitung.

Im ersten Teil dieser Arbeit<sup>1)</sup> haben wir die A<sub>u</sub>-Schwingungen im Bereich von 700 ... 1300 cm<sup>-1</sup> von Kettenmolekülen mit der Formel X(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>X und der Symmetriegruppe C<sub>2h</sub> theoretisch untersucht. Als Fortsetzung dieser Untersuchung teilen wir hier die Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse der IR.-aktiven Schwingungen der Symmetrieklasse B<sub>u</sub> mit. Den Berechnungen der Eigenfrequenzen wurden wiederum dieselben vereinfachenden Voraussetzungen (1) bis (5) von I zugrunde gelegt.

Insbesondere spalteten wir auch für die B<sub>u</sub>-Normalschwingungen die hohen  $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen als vom jetzigen Standpunkt aus uninteressant ab. Im Gegensatz jedoch zum Verfahren bei den A<sub>u</sub>-Schwingungen berücksichtigten wir die tiefen Skelett-Deformations-schwingungen (für die Einteilung der Normalschwingungen vgl. Tab. 2 von I). Dies geschah hauptsächlich aus zwei Gründen, obwohl da-

<sup>1)</sup> Helv. 36, 1659 (1953). Im folgenden wird diese Arbeit mit I bezeichnet.