

- [6] A. FURLENMEIER, A. FÜRST, A. LANGEMANN, G. WALDVOGEL, P. HOCKS, U. KERB & R. WIECHERT, *Helv.* 50, 2387 (1967).
- [7] J. B. SIDDALL, J. P. MARSHALL, A. BOWERS, A. D. CROSS, J. A. EDWARDS & J. H. FRIED, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 379 (1966).
- [8] A. FURLENMEIER, A. FÜRST, A. LANGEMANN, G. WALDVOGEL, U. KERB, P. HOCKS & R. WIECHERT, *Helv.* 49, 1591 (1966).
- [9] H. EGGER & G. SPITELLER, *Mh. Chem.* 97, 579 (1966).
- [10] K. NAKANISHI, M. KOREEDA, S. SASAKI, M. L. CHANG & H. Y. HSU, *Chem. Commun.* 1966, 915; M. N. GALBRAITH, D. H. S. HORN, P. HOCKS, G. SCHULZ & H. HOFFMEISTER, *Naturwissenschaften* 54, 471 (1967); K. NAKANISHI, M. KOREEDA, M. L. CHANG & H. Y. HSU, *Tetrahedron Letters* 1968, 1105; H. HIKINO, Y. HIKINO, K. NOMOTO & T. TAKEMOTO, *Tetrahedron* 24, 4895 (1968).
- [11] G. SNATZKE, *Tetrahedron* 21, 421 (1965).
- [12] R. F. ZÜRCHER, *Helv.* 46, 2054 (1963).
- [13] N. FURUTACHI, Y. NAKADAIRA & K. NAKANISHI, *Chem. Commun.* 1968, 1625.

243. Photochemische Reaktionen

56. Mitteilung [1]

Die Photoisomerisierung des α, β -ungesättigten δ -Diketons 3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten und dessen 3-Ketalderivates¹⁾

von S. Domb, G. Bozzato, J. A. Saboz [2] und K. Schaffner

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(6. X. 69)

Summary. On irradiation with light of wavelengths 2537 or $> 3400 \text{ \AA}$ 4,4-dimethyl-17 β -acetoxy-androst-5-ene-3,7-dione (**8**) rearranges to the two diastereoisomeric products **9** and **10**. This isomerization is the only detectable photochemical reaction of **8** in a variety of solvents, including *p*-dioxane. Complete quenching with 0.5 M naphthalene (on irradiation with $> 3400 \text{ \AA}$) indicates a triplet reaction.

The photochemistry of the 3-ethylene ketal derivative **29** differs completely. Irradiation in *p*-dioxane solution leads exclusively to photoreduction and formation of the four diastereoisomeric dioxanyl allyl *tert*-carbinols **30a–d**.

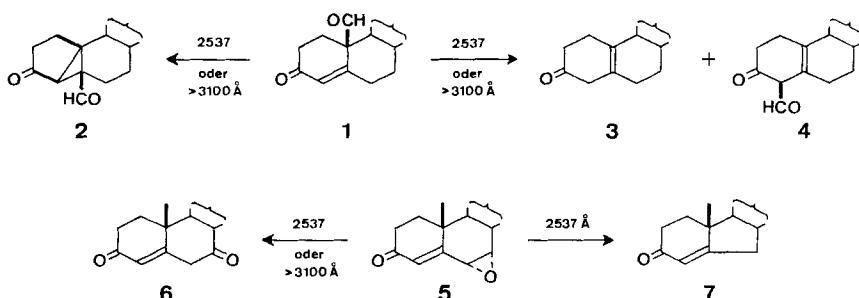
Anlass zur vorliegenden Arbeit boten Resultate, die bei der systematischen Untersuchung von zwei Chromophortypen der Steroidreihe in jüngerer Zeit angefallen sind: Die UV.-Anregung des α, β -ungesättigten γ -Aldehydoketons **1** löst zwei parallele Photo-Primärprozesse aus, die einerseits zur Umlagerung in das Cyclopropylaldehydoketon **2**, andererseits zur Decarbonylierung (\rightarrow **3**) bzw. zum Umlagerungsprodukt **4** führen [3]. Die $\gamma \rightarrow \beta$ - und $\gamma \rightarrow \alpha$ -Formylverschiebungen (**1** \rightarrow **2** bzw. \rightarrow **4**) veranlassten zur Suche nach möglicherweise analogen Acylwanderungen in entsprechenden Diketonsystemen. Ferner stellte sich anlässlich der Photolyse des α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxyketons **5** [5] die Frage des photochemischen Verhaltens des Diketons **6** in der nicht-enolisierten Form, welche sich primär aus dem Triplett-

¹⁾ In früheren Abhandlungen [3] [4] ist bereits auf einen Teil der hier beschriebenen Resultate hingewiesen worden.

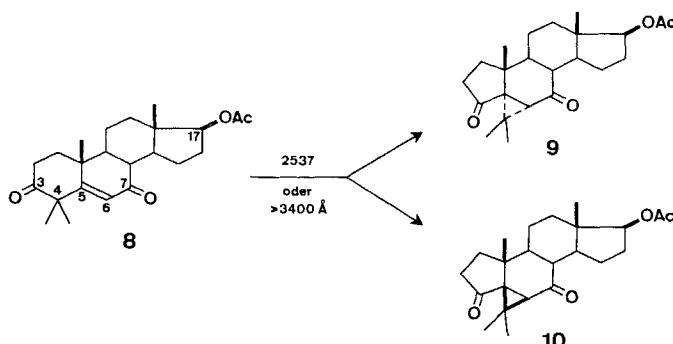
anregungszustand von **5** (Bestrahlung mit Licht von 2537 Å und > 3100 Å sowie Sensibilisierung durch Acetophenon) bildet. Als weiteres Photoprodukt entsteht bei der Bestrahlung von **5** in einer spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Reaktion²⁾ (Bestrahlung mit Licht von 2537 Å) die B-Norverbindung **7**, deren Bildungsweise noch nicht abgeklärt ist. Einer der formal denkbaren Reaktionswege besteht in der lichtinduzierten Decarbonylierung des Photoisomeren **6**, bevor sich dieses im Bestrahlungsgemisch enolisiert.

Als leicht zugängliches α, β -ungesättigtes δ -Diketon, das sich als erstes Modellsystem für die Austestung der beiden Problemstellungen anbietet, wurde *3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androstan* (**8**) [7] gewählt.

Formelschema 1



Die präparativen UV.-Bestrahlungen der Verbindung **8** erfolgten in Dioxanlösungen, wobei selektiv entweder im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ - oder der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande (mit Licht von > 3400 bzw. 2537 Å) eingestrahlt wurde. In beiden Versuchsanordnungen entstand jeweils dasselbe Gemisch der zwei Photoisomeren **9** und **10** (Formelschema 2). Nach dünnenschichtchromatographischer Analyse bildeten sich keine weiteren Produkte in mehr als vernachlässigbaren Spuren. Die beiden Verbindungen **9** und **10** ließen sich in präparativem Maßstab chromatographisch nicht auftrennen, sondern mussten durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden. Die

Formelschema 2. UV.-Bestrahlung von 3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androstan (**8**)

²⁾ Für weitere spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Enon-Photoreaktionen vgl. KUWATA & SCHAFFNER [6] und die dort aufgeführten Literaturreferenzen.

dabei gewonnenen Mengen an reinen Verbindungen weisen darauf hin, dass das $5\alpha,6\alpha$ -Isomere **9** die Hauptkomponente des binären Photogemisches ist.

Weitere Bestrahlungsversuche wurden mit 2537-Å-Licht in Isooctan- und Acetonitril-Lösungen, mit Wellenlängen > 3400 Å in Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid und Toluol, sowie mit 3660-Å-Licht in Dioxan durchgeführt. Nach Dünnschichtanalyse der Photogemische entstanden wiederum ausschliesslich die Photoisomeren **9** und **10**, mit Ausnahme des Versuches in Acetonitril, in welchem zusätzlich zu **9** und **10** noch ein drittes, bisher nicht näher untersuchtes Produkt in sehr kleiner Ausbeute auftrat.

Die Photoisomerisierung **8** \rightarrow **9** + **10** in Dioxanlösung mit langwelligem Licht wurde durch den Zusatz von 0,5 M Naphtalin (E_T 61 kcal/Mol) vollständig unterbunden. Dieser Befund beweist, dass die Umlagerung aus dem angeregten Triplettzustand von **8** ausgelöst wird. Die tiefstliegende Triplettenergie liegt bei 72,4 kcal/Mol ($O-O$ -Übergang des Phosphoreszenzspektrums: 3950 Å, vgl. dazu Figur 1).

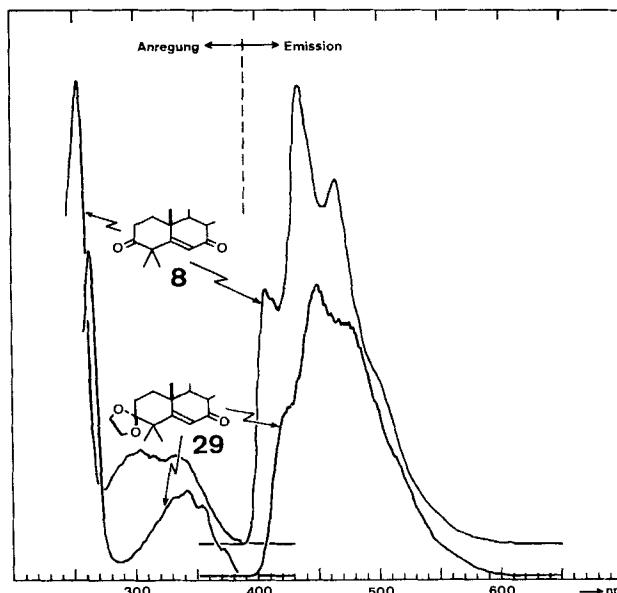


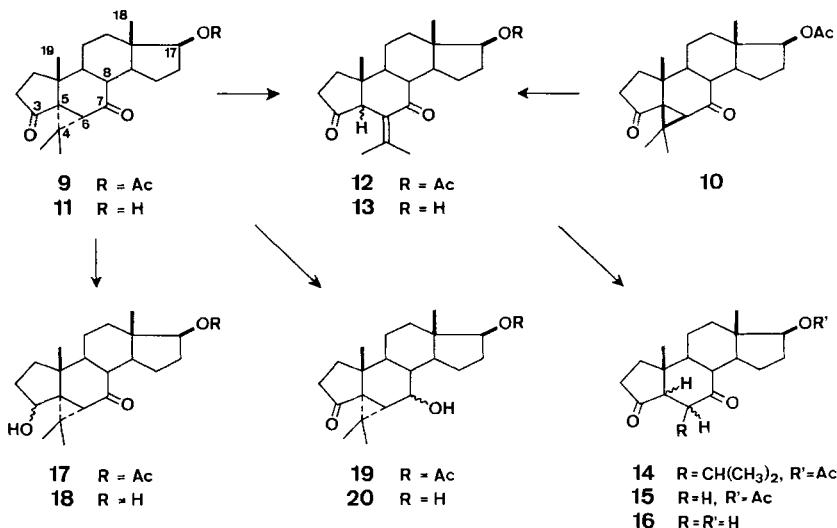
Fig. 1. Phosphoreszenzspektren von 3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^{15} -androsten (**8**) und 3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-7-oxo-17 β -acetoxy- Δ^{15} -androsten (**29**)

Gemessen in Äther-Isopentan-Äthanol-(5:5:2) bei 77 K; Phosphoreszenz bei 250-nm-Anregung; Anregungsspektrum der 440- (**8**) bzw. 450-nm-Emission (**29**)

Die chemischen Umsetzungen, welche zur Strukturzuordnung für die Photoprodukte **9** und **10** führten, sind im Formelschema 3 zusammengestellt. Die beiden Verbindungen lieferten im wesentlichen übereinstimmende Massenspektren. Die Ketogruppen, welche den Dreiring vicinal flankieren, absorbieren im IR. in beiden Fällen bei 1690 (Sechsringketon) und ca. 1730 cm^{-1} (Fünfringketon; gemessen in CCl_4). Im Spektrum des 17-Hydroxyderivates **11** liegen die Banden bei 1680 und 1720 cm^{-1} (in CH_2Cl_2). Das System ist zudem durch eine beträchtliche UV.-Endabsorption charakterisiert ($\epsilon^{230} = 3400$ bei **9** und 1560 bei **10**). Die Signale von CH_3 -4', -4" und -19 in den beiden NMR.-Spektren zeigen stark abweichende chemische Verschiebungen (**9**: 1,35, 1,40 und 1,45 δ ; **10**: 1,05, 1,10 und 1,55 δ).

Die Anwesenheit eines Dreirings in den Photoisomeren wird ferner durch die säurekatalysierte Isomerisierung (konz. HCl in Essigsäure) von **9** und **10** in dasselbe ungesättigte Diketon **12** (IR. des 17-Hydroxyderivates **13**: $\nu_{C=C, CO} = 1620, 1690, 1750 \text{ cm}^{-1}$; UV.: $\epsilon_{max}^{254} = 5700$; NMR.: $\delta = 1,75, 1,90/2s, \text{CH}_3\text{-}4'$ und $-4''$; $3,20/s, \text{CH}-5$) dokumentiert. Gleichzeitig beschränkt dieses Resultat die strukturellen Unterschiede zwischen den beiden Photoisomeren auf die Stereochemie der Cyclopropan-Ringverknüpfungsstellen C-5 und C-6³⁾. Die exocyclische Doppelbindung von **12**

Formelschema 3. Strukturaufklärung der Photoproducte **9** und **10**



liess sich katalytisch hydrieren (\rightarrow **14**), und die Isopropylidengruppe bei drastischerer HCl-Behandlung durch Wasseranlagerung und Desaldolisierung eliminieren (\rightarrow **15**). Das 17-Hydroxy-derivat **16** zeigte ν_{CO} -Frequenzen bei 1720 und 1750 cm^{-1} (CCl_4).

Die Verbindungen **9**, **14** und **15** besitzen je vier, fünf bzw. sechs leicht austauschbare Protonen in α -Stellungen zu den Ketogruppen. Ein basenkatalysierter H-D-Austausch bestätigte dies in jedem Fall nach massenspektrometrischer Analyse der Verbindungen, nachdem die entsprechenden 17-Hydroxy-Reaktionsprodukte (vgl. **11**, 17-Desacetyl-**14** und **16**) reacetyliert worden waren (höchster Deuteriumeinbau von 60% d_4 in **9**, 16% d_5 in **14** und 71% d_6 in **15**).

Die sterische Anordnung der Dreiringe in **9** und **10** wurde wie folgt bestimmt. Partielle NaBH_4 -Reduktion von **9** (\rightarrow **17** + **19**) und anschliessende alkalische Hydrolyse lieferte die beiden Dihydroxy-cyclopropylketone **18** ($\nu_{CO} = 1670 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{Endabs.}^{230} = 1840$) und **20** ($\nu_{CO} = 1710 \text{ cm}^{-1}$, beide IR. in CH_2Cl_2 ; $\epsilon_{Endabs.}^{230} = 3120$, beide UV. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Im Circulardichrogramm wies die Verbindung **18** einen stark positiven COTTON-Effekt ($\Delta\epsilon_{max}^{296,5} = +1,92$ in Dioxan, $\Delta\epsilon_{max}^{293,5} = +2,53$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) auf. Das Vorzeichen dieses Effektes ist beweiskräftig für die in der Formel **18** wiedergegebene Stereochemie eines Bicyclo[4.1.0]heptan-2-on-Systems und damit auch für dasjenige von **9** und **10**⁴⁾. Der ebenfalls stark ausgeprägte COTTON-Effekt von **20** ist negativ ($\Delta\epsilon_{max}^{297} = -1,45$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

- 3) Die Photoisomeren **9** und **10** könnten sich prinzipiell durch eine zusätzliche Diastereoisomerie an C-8 unterscheiden, wobei aber vorauszusetzen ist, dass die Säurebehandlung in einem Fall zur Inversion der Konfiguration führt. Diese Möglichkeit ist aus photoreaktionsmechanistischen Gründen unwahrscheinlich und wurde nicht weiter überprüft.
- 4) Für einschlägige Beispiele und Literaturreferenzen siehe SCHAFFNER & SNATZKE [8].
- 5) Für die circulardichroitischen Messungen und Diskussionsbeiträge danken wir Herrn PD Dr. G. SNATZKE, Universität Bonn.

Infolge der Komplexität des Gesamtchromophors der Verbindung **8** kann nicht *a priori* entschieden werden, welche der Gruppen (3-Keton oder Δ^5 -7-Keton) bzw. Kombinationen derselben für die beobachtete Photoreaktion verantwortlich ist. Die Isomerisierung kann durch die Einstrahlung von monochromatischem Licht der Wellenlängen 2537 Å ausgelöst werden. Beide Wellenlängen liegen in Absorptionsbereichen von **8**, die vorwiegend den $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen des konjuguierten Ketons entsprechen. Ein Vergleich der Spektren der drei Ketone **36**, **29** und **8** (Fig. 2) vermag wenigstens andeutungsweise zu zeigen, dass die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionen des gesättigten Ketons C-3 und der konjuguierten Enongruppierung praktisch additiv sind.

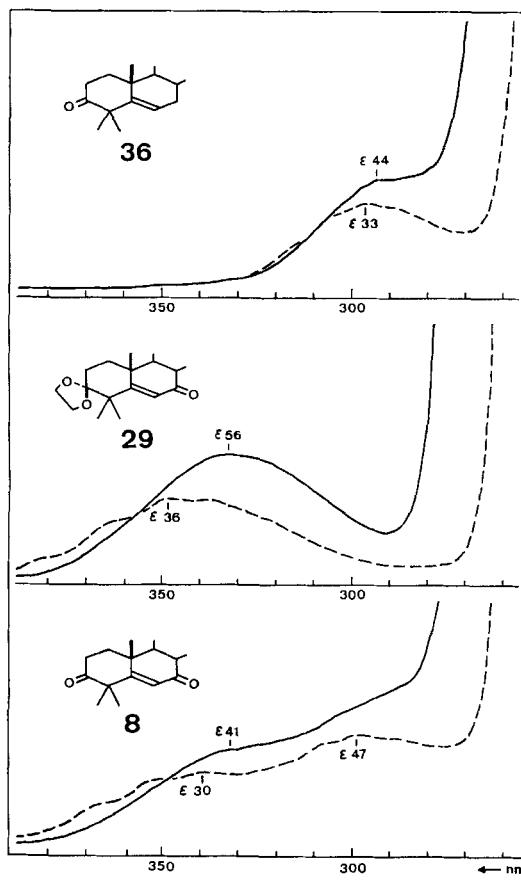


Fig. 2. UV-Spektren von 3-Oxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten (**36**), 3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-7-oxo-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten (**29**) und 3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten (**8**)
 — in Äthanol-Lösung - - - in Cyclohexan-Lösung

Eine homoallylische Konjugation zwischen den beiden Chromophorgruppen scheint gering zu sein. Der emissionsspektroskopisch erfassbare Tripletzustand der Verbindung **8** zeigt die allgemeine Charakteristik der Phosphoreszenz eines konjugier-

ten Cyclohexenons, wie sie kürzlich an diversen Steroid-enonen eingehend untersucht worden ist [9]. Die Emissionsspektren von **8** und des 3-Ketalderivates **29** unterscheiden sich nur wenig in der Energie (Fig. 1)⁶). Auch der Vergleich der Phosphoreszenzdaten von **8** hinsichtlich der Triplette-Energie-Niveaux ($T_{n,n^*} = 3950 \text{ \AA}$, $T_{\pi,\pi^*} = 3950 \text{ \AA}$), der gemessenen Phosphoreszenz-Lebensdauer ($\sigma_{\text{beob}} = 32 \text{ ms}$) und -Quantenausbeute ($\Phi_P = 0,4_3$)⁷) mit denjenigen des ähnlich substituierten O-Acetyltestosterons ($T_{n,n^*} = 3840 \text{ \AA}$, $T_{\pi,\pi^*} = 3900 \text{ \AA}$; $\sigma_{\text{beob}} = 27 \text{ ms}$; $\Phi_P = 0,2_1$ [9]) zeigt eine grosse Ähnlichkeit. Es ist in diesem Zusammenhang daran zu erinnern, dass zwischen den Phosphoreszenzen des α,β -ungesättigten γ -Aldehydketons **1** und O-Acetyltestosteron ebenfalls keine grossen Differenzen bestehen, obwohl **1**, mindestens viel ausgeprägter als **8**, eine starke homoallylische Konjugation aufweist [3b].

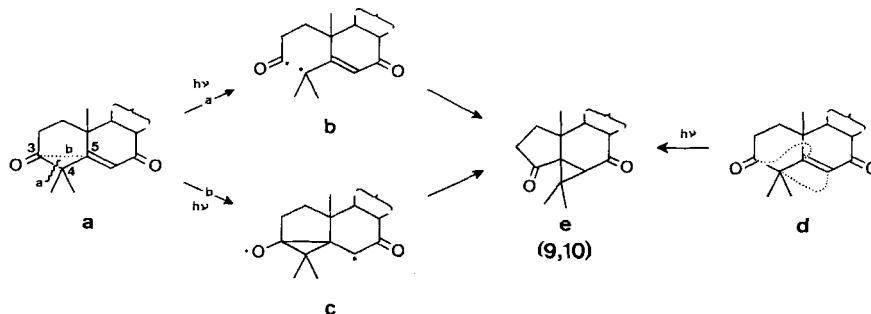
Für die Photoisomerisierung **8** \rightarrow **9 + 10**, eine Umlagerung unter $\gamma \rightarrow \beta$ -Acylwanderung und Cyclopropan-Ringschluss vom Typus



müssen zum voraus drei molekulare Varianten von Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen werden (Formelschema 4):

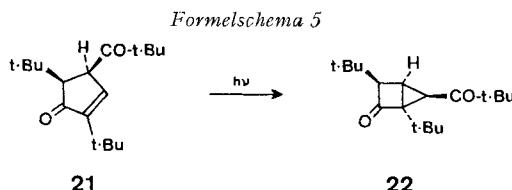
- 1) Ein schrittweiser Prozess, in welchem die C(3,4)-Einfachbindung gespalten wird, gefolgt von einer Rekombination des resultierenden Diradikals unter Einbezug der Δ^5 -Doppelbindung (vgl. **a** \rightarrow **b** \rightarrow **e**).
- 2) Ein ebenfalls schrittweiser Mechanismus, der im Primärprozess zu einer C(3,5)-Bindung unter Ausbildung des Diradikals **c** führt, das sich anschliessend zu **e** reorganisiert.
- 3) Ein konzertierter Verlauf der Variante 2, d.h. eine $[\sigma^2 \text{ a} + \pi^2 \text{ a}]$ -Cycloaddition [10] von C(3,4)-Einfach- und Δ^5 -Doppelbindung (vgl. **d** \rightarrow **e**). Die Ausbildung von zwei diastereoisomeren Photoprodukten ($5\alpha,6\alpha$ und $5\beta,6\beta$) ist mit allen drei Mechanismen erklärlich.

Formelschema 4. Mögliche Umlagerungsmechanismen für **8** \rightarrow **9 + 10**



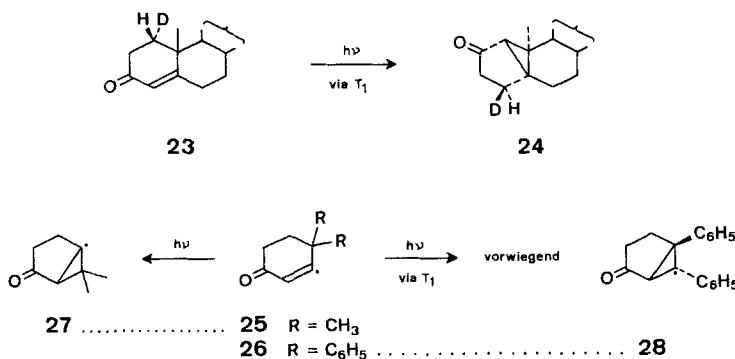
- ⁶) Das Δ^5 -3-Keton **36** zeigt unter denselben Messbedingungen keine Phosphoreszenzemission.
⁷) Daten einer noch unveröffentlichten Untersuchung der Phosphoreszenzemissions- und Phosphoreszenzanregungs-Spektren im $S_0 \rightarrow T$ -Bereich bei 77 K in 2-Methyltetrahydrofuran. Wir danken Herrn Prof. D. R. KEARNS, University of California, Riverside, für die Mitteilung dieser Resultate.

Photoisomerisierungen vom Typus **8** → **9** + **10** finden sich auch bei den α, β -unge-
sättigten δ -Dioxoverbindungen **1** (→ **2**) [3b] und **21** (→ **22**) [11] (Formelschemata 1
und 5)⁸). Für beide Literaturbeispiele ist der Reaktionsweg *via* Spaltung zu einem
Radikalpaar (vgl. Variante 1, **a** → **b** → **e**) auszuschliessen, während die Mechanismen
2 (**a** → **c** → **e**) und **3** (**d** → **e**) noch zur Diskussion stehen. Im vorliegenden Fall von **8**
ist es erstmals gelungen, mittels Triplettschlüsselung durch Naphtalin die Umlagerung zu
unterbinden.



Die Umlagerung dieser α, β -ungesättigten δ -Dioxoverbindungen repräsentiert eine Analogie sowohl zu den Umlagerungen von tripplettangeregten Cyclohexenonen als auch zu denjenigen von β, γ -ungesättigten Ketonen zu Cyclopropylketonen. Die erstere Kategorie ist im Formelschema 6 mit einigen Beispielen illustriert (23 \rightarrow 24):

Formelschema 6. Einige Literaturbeispiele der Photoisomerisierung von konjuguierten Cyclohexenonen



[12], 25 \rightarrow 27: [13], 26 \rightarrow 28: [14]). Die Reaktionen von 23 und 25 schliessen aus strukturellen Gründen den Reaktionsweg 2 aus und setzen einen stereospezifischen Mechanismus voraus, dem sowohl eine modifizierte Variante 1 ($\gamma \rightarrow \beta$ -Alkylwanderungsschritt unter Umgehung eines freien Diradikals vom Typus **b**) als auch Variante 3 genügen. Von besonderem Interesse ist hier, dass die $\gamma \rightarrow \beta$ -Phenylwanderung in 26 \rightarrow 28 (der Variante 2, **a** \rightarrow **c** \rightarrow **e**, entsprechend) über die Umlagerung des Ringgerüstes (vgl. 23 \rightarrow 24 und 25 \rightarrow 27) dominiert, solange eine hinreichende Stabilisierung am γ -Kohlenstoffatom (hier durch die zweite Phenygruppe) gewährleistet ist [15]. Es ist zu überprüfen, ob diese Voraussetzung auch für die Photoisomerisierung von 8 noch erfüllt ist.

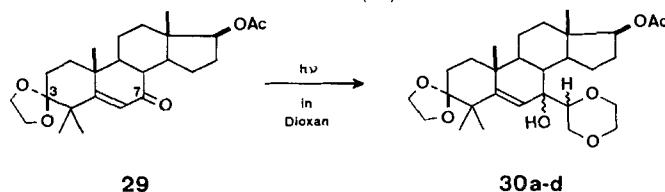
Um einen ersten Einblick in die Frage zu gewinnen, ob die $\Delta^{15,7}$ -Keton-Gruppierung unter denselben Bestrahlungsbedingungen zu einer analogen Umlagerung wie **8**

8) Weitere formell ähnliche Umlagerungen von α, β -ungesättigten Ketonen unter Einbezug von π -Systemen in γ -Stellung sind zusammenfassend in [3b] erwähnt.

(oder **23**) befähigt ist, wurde das *3-Ketalderivat* **29** in Dioxan bestrahlt. Als einzige Photoproducte entstanden dabei die vier diastereoisomeren Dioxan-Additionsprodukte **30a-d**, die offensichtlich das Endresultat einer Wasserstoffabstraktion aus

dem Lösungsmittel nach dem Schema $\text{C=O} + \text{RH} \xrightarrow{\text{hv}} \text{C-OH} + \text{R}\cdot \rightarrow \text{C(OH)-R}$ darstellen. Die Struktur dieser Photoproducte ist durch ihre Spektraldaten hinreichend belegt [IR.: ν_{OH} im 3600-cm^{-1} -Bereich; NMR.: komplexer Signalhaufen von sieben Dioxanylprotonen bei ca. $3,7\delta$, Singlett von CH-6 im $5,5\delta$ -Bereich; MS.: praktisch deckungsgleiche Spektren, $M^+ = 504$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_7$)]⁹). Ein möglicher Grund

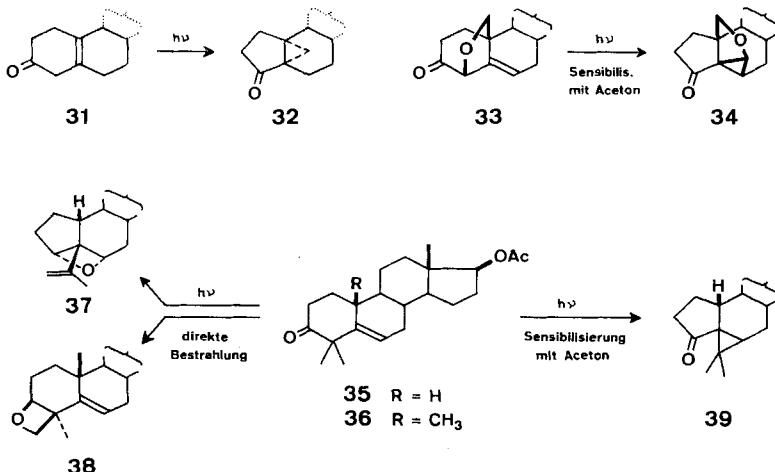
Formelschema 7. *UV.-Bestrahlung von 3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-7-oxo-17 β -acetoxy- Δ^5 -androstenen (29)*



für das Unterbleiben einer Umlagerung in **29** kann nun allerdings ebenso im Fehlen einer zur Einleitung der Variante 2, **a** \rightarrow **c** \rightarrow **e**, inherent notwendigen Ketogruppe in Stellung C-3 als auch in einer rein sterischen Benachteiligung durch die raumbeanspruchende Ketalgruppierung liegen.

Die Umlagerungen **31** \rightarrow **32** [17], **33** \rightarrow **34** und **35** \rightarrow **39** [18] (Formelschema 8) stellen die strukturell dem Diketon **8** nächstliegenden Beispiele der Photoisomerisierung von β,γ -ungesättigten Ketonen zu Cyclopropylketonen dar. Die Umlagerungen von **33** und **35** wurden ebenfalls als Triplettreaktionen identifiziert. Es besteht guter Grund zur Annahme [1], dass diese Umwandlungen von triplettangeregten β,γ -unge-

Formelschema 8. *Einige Literaturbeispiele der Photoisomerisierung von β,γ -ungesättigten Ketonen*



⁹) Vgl. [16] für einen sehr ähnlichen Präzedenzfall (Bestrahlung von O-Acetyltestosteron in Diäthyläther) zur Photoreduktion **29** \rightarrow **30a-d**.

sättigten Ketonen nicht, wie bisher meist angenommen, das Resultat einer α -Spaltung zu einem Acyl-/Allyl-Diradikal (Variante 1, **a** → **b**), sondern vielmehr dasjenige einer konzertierten $[\sigma^2 + \pi^2]$ -Isomerisierung sind. Die Analogie zwischen diesen Umlagerungen von β, γ -ungesättigten Ketonen und des δ -Diketons **8** kann unseres Erachtens aus den folgenden Gründen mehr als nur formal sein. Nach Untersuchungen von KOJIMA, SAKAI & TANABE [19], die im Anschluss an unsere erstmaligen Befunde [2] [3b] [4] [20] unternommen worden sind, liefern die Δ^5 -3-Oxo-Modellverbindungen **35** und **36** bei der direkten Lichtanregung Photoisomere (**37** und **38**), welche offensichtlich die Folgeprodukte einer primären α -Ketonspaltung der 3,4-Einfachbindung im angeregten Singlettzustand darstellen. Die Umlagerung **35** → **39** erfolgt hingegen spezifisch aus dem Triplett-Anregungszustand. Für eine spezifische « β, γ -ungesättigte Ketonisomerisierung» des Diketons **8** müsste allerdings vorausgesetzt werden, dass die 3-Ketogruppe am Triplett-Anregungszustand ausreichend teilnimmt bzw. durch die angeregte konjugierte Enongruppierung sensibilisiert wird¹⁰⁾.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde durch die Unterstützung seitens des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 3816 und 4700), der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT und der J. R. GEIGY AG., Basel, ermöglicht.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Für die *präparative Säulenchromatographie* wurde Kieselgel MERCK (Korngrösse 0,05–0,2 mm) und für die *Dünnsschicht-Chromatographie* (DS.) MERCK-DC.-Fertigplatten F₂₅₄ (Kieselgel) verwendet. Nachweis der DS.-Substanzflecke: unter UV.-Licht und durch Be- sprühen der getrockneten Schicht mit konz. H_2SO_4 und anschliessendes Erhitzen der Platte.

Die Smp. wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt und sind nicht korrigiert. Die $[\alpha]_D$ -Werte wurden in einem 5-cm-Rohr gemessen.

UV.-Spektren: λ_{max} sind in nm angegeben und die ε -Werte in Klammern angefügt. – *IR.-Spektren*: ν_{max} in cm^{-1} . – *NMR.-Spektren*: 60 oder 100 MHz. Die Lage der Signale ist in δ -Werten angegeben, bezogen auf internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ($\delta = 0$). Abkürzungen: *s* (Singlett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), *b* (breites, undeutlich strukturiertes Signal), *J* (Kopplungskonstante in Hz). Die durch Integration ermittelte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein.

3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten (8). – 2 g 3-Oxo-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten (**36**) [21] wurden mit *t*-Butylchromat-Lösung¹¹⁾ in CCl_4 bei 22° oxydiert. Nach 98-stdg. Reaktionsdauer wurde auf 0° gekühlt, eine Lösung von 4 g Oxalsäure in 50 ml H_2O zugesetzt und 30 Min. gerührt. Nachdem nochmals 3 g feste Oxalsäure zugegeben und weitere 2 Std. gerührt worden war, trennte man die organ. Phase ab und extrahierte die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organ. Lösungen wurden nacheinander mit NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rückstandes an 400 g Kieselgel mit Benzol-Äthylacetat-(4:1) ergab 320 mg *Ausgangsmaterial* (**36**) und 1,351 g **8** vom Smp. 150–153° (krist. aus Hexan- CH_2Cl_2 , 1,112 g). $[\alpha]_D = -75^\circ$ ($c = 1,0$ in CH_2Cl_2). UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 239 (11100), 290 (77), 332 (41); (Dioxan): 290 (56), 340 (28); (Cyclohexan): 230 (12000), 299 (47), 339 (30). IR. (CCl_4): 1245, 1620, 1675, 1720, 1740. NMR. (CDCl_3): 0,83/*s*, CH_3 -18; 1,13 (3*H*) + 1,35 (6*H*)/2*s*, CH_3 -4', -4" und -19; 2,06/*s*, 17-OCOCH₃; 4,70/*b*, CH-17; 5,95/*s*, CH-6. MS.: $M^+ = 372$ ($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$). Lit.-Angaben: UV. (Cyclohexan): 231 (12000), 296 (37), \sim 340 (22); NMR. (CDCl_3) 1,04/ CH_3 -19 [7].

¹⁰⁾ Die Triplettenergie von **33** wurde auf 69–74 kcal/Mol geschätzt [17]. Es ist aber noch abzuklären, ob die α -Substitution mit einem Äthersauerstoff das Energieniveau beeinflusst. So erniedrigt z. B. die Epoxidgruppe in **5** die Enon-Triplettenergie um etwa 16 kcal/Mol im Vergleich zu denjenigen von O-Acetyltestosteron [5b].

¹¹⁾ Zur Methodik vgl. [22].

UV.-Bestrahlungen von 8. – a) In Dioxan + 2537 Å. Eine Lösung von 600 mg **8** in 150 ml Dioxan (gereinigt nach HESS & FRAHM, und vor dem Gebrauch über Na dest.) wurde 24 Std. mit einem Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 (QUARZLAMPEN GMBH., Hanau) bestrahlt. Der Photoreaktor bestand aus einem zylindrischen Gefäß mit zentral angeordnetem Brenner, der von einem doppelwandigen Quarzfinger (Kühlung mit H₂O von 25°, thermostat.) umschlossen war. Die Lösung wurde magnetisch gerührt. Das Bestrahlungsgut wurde darauf im Rotationsverdampfer eingeeengt und der Rückstand (DS.: 1 Fleck für **8** und ein Fleck für die zwei neuen Produkte) zusammen mit vier weiteren gleichen Ansätzen mit Hexan-Aceton-(8:1) an 350 g Kieselgel chromatographiert: 916 mg *Ausgangsmaterial* (**8**), 632 mg Gemisch der beiden Photoprodukte **9** und **10**, 347 mg Mischfraktionen aus **8–10**. Fraktionierte Kristallisation des Photoproduktgemisches aus Hexan-Aceton lieferte:

1. 434 mg *3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17β-acetoxy-3[4 → 5β]-abeo-4,6α-cyclo-androstan* (**9**). Smp. 157–158°. [α]_D = +28° (c = 1,0 in CH₂Cl₂). UV. (C₂H₅OH): 230 (3400, Endabsorption); IR. (CCl₄): 1245, 1690, 1730. NMR. (CDCl₃): 0,85/s, CH₃-18; 1,35 + 1,40 + 1,45/3 s, CH₃-4', -4" und -19; 2,05/s, 17-OCOCH₃; ca. 4,7/b, CH-17. MS.: M⁺ = 372.

C₂₂H₃₂O₄ Ber. C 74,16 H 8,66% Gef. C 73,96 H 8,68%

2. 111 mg *3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17β-acetoxy-3[4 → 5α]-abeo-4,6β-cyclo-androstan* (**10**). Smp. 158–159°. [α]_D = -65° (c = 1,0 in CH₂Cl₂). UV. (C₂H₅OH): 230 (1560, Endabsorption). IR. (CCl₄): 1245, 1690, 1730. NMR. (CDCl₃): 0,85/s, CH₃-18; 1,05 + 1,10 + 1,55/3 s, CH₃-4', -4" und -19; 2,05/s, 17-OCOCH₃; ca. 4,7/b, CH-17. MS.: M⁺ = 372.

C₂₂H₃₂O₄ Ber. C 74,16 H 8,66% Gef. C 74,09 H 8,65%

b) In Isooctan und Acetonitril + 2537 Å. Präparative Ansätze mit **8** in diesen beiden Lösungsmitteln wurden wie unter a) durchgeführt. Nach DS. bildeten sich in Isooctan lediglich wieder die beiden *Photoisomeren* **9** und **10**, während in Acetonitril zusätzlich in kleinerer Ausbeute ein *drittes*, bisher noch nicht untersuchtes *Produkt* entstand.

c) In Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Methylenechlorid und Toluol + >3400 Å. Ansätze mit 0,4-proz. Lösungen von **8** wurden in Pyrexröhren durchgeführt, die in gleichen Abständen zu einem Hg-Hochdruckbrenner Q81 (QUARZLAMPEN GMBH., Hanau) angeordnet waren. Der Brenner war in einem dreifachen Pyrexfinger (innere Schicht: Kühlung mit H₂O von 25°, thermostat.); äussere Schicht (1 cm): wässrige Filterlösung von 700 g NaBr + 4 g Pb(NO₃)₂/l) montiert. Nach DS. entstanden in jedem Fall ausschliesslich die *Produkte* **9** und **10**.

d) In Dioxan + Naphthalin + >3400 Å. In einem Parallelansatz zu den Versuchen c) wurde auch eine Dioxanlösung von **8**, die 0,5M an Naphthalin war, bestrahlt. Nach 24 Std. war im DS. noch immer nur *Ausgangsmaterial* (**8**) nachweisbar.

e) In Dioxan + 3660 Å. Eine 0,4-proz. Lösung von **8** wurde in einer Quarzküvette mit monochromatischem Licht von 3660 Å bestrahlt. Als Lichtquelle diente eine OSRAM HBO 500 W Hg-Hochdrucklampe, deren Licht durch ein optisches System (Parabolspiegel, Quarzlinsen; auf opt. Bank montiert) auf die Eintrittsöffnung eines BAUSCH & LOMB 500-mm-Gitter-Monochromators konzentriert wurde. Nach DS. entstanden die *Photoisomeren* **9** und **10**.

3,7-Dioxo-4,4-dimethyl-17β-hydroxy-3[4 → 5β]-abeo-4,6α-cyclo-androstan (**11**). 35 mg **9** wurden über Nacht bei Zimmertemp. in methanolischer K₂CO₃-Lösung hydrolysiert. Filtration des Rohproduktes durch Al₂O₃ (Akt. III, neutral) in CH₂Cl₂-Lösung und 3 × Krist. aus Aceton-Hexan ergaben 20 mg **11**, Smp. 168–169°. [α]_D = +37° (c = 0,46 in CHCl₃). UV. (C₂H₅OH): 230 (2200, Endabsorption). IR. (CH₂Cl₂): 1680, 1725, 3590. NMR. (CDCl₃): 0,80/s, CH₃-18; 1,30 + 1,45 + 1,50/3 s, CH₃-4', -4" und -19; ca. 3,7/b, CH-17. MS.: M⁺ = 330.

C₂₁H₃₀O₃ Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,18 H 9,16%

Behandlung von 9 und 10 mit HCl/CH₃COOH. – a) 97 mg **9** wurden 30 Min. in konz. HCl-CH₃COOH-(1:9) auf 80–90° erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde auf Eis + NaHCO₃-Lösung gegossen, mit Äthylacetat extrahiert und die organ. Phase mit H₂O neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Chromatographie des Rohproduktes (107 mg) mit Hexan-Aceton-(8:1) ergab 72 mg *3,7-Dioxo-6-isopropyliden-17β-acetoxy-A-nor-5ξ-androstan* (**12**), Smp. 159–160° (2 × krist. aus Aceton-Hexan, 50 mg). [α]_D = -118° (c = 0,6 in CHCl₃). UV. (C₂H₅OH): 254 (5900).

IR. (CCl₄): 1245, 1625, 1690, 1745. NMR. (CDCl₃): 0,80/s, CH₃-18; 1,37/s, CH₃-19; 1,77 + 1,95/2 s, =C(CH₃)₂; 2,05/s, 17-OCOCH₃; 3,27/s, CH-5; ca. 4,7/b, CH-17.

C₂₃H₃₂O₄ Ber. C 74,16 H 8,66% Gef. C 74,18 H 8,67%

b) 83 mg **10** wurden wie unter a) für **9** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. 5 × Krist. aus Aceton-Hexan der Chromatographiefraktion ergab 36 mg **12** vom Smp. 159–160°. Identif. mittels Misch-Smp., [α]_D, UV., IR., NMR., MS., DS. und C, H-Analyse.

3,7-Dioxo-6-isopropyliden-17β-hydroxy-A-nor-5ξ-androstan (13). 28 mg **12** wurden 1 Std. in sied. 5-proz. methanolischer KOH unter N₂ hydrolysiert. Die Aufarbeitung mit Äthylacetat/H₂O ergab 24 mg eines ölichen, nach DS. einheitlichen Produktes. UV. (C₂H₅OH): 252 (5700). IR. (CCl₄): 1620, 1690, 1750, 3600. NMR. (CDCl₃): 0,75/s, CH₃-18; 1,30/s, CH₃-19; 1,75 + 1,90/2 s, =C(CH₃)₂; 3,20/s, CH-5; ca. 3,6/b, CH-17.

Reacetylierung von **13** lieferte quantitativ **12**.

3,7-Dioxo-6ξ-isopropyl-17β-acetoxy-A-nor-5ξ-androstan (14). 30 mg **12** wurden in 4 ml C₂H₅OH an 5-proz. Pd-Kohle hydriert (H₂-Aufnahme nach 4 Std. beendet). Der Katalysator wurde abfiltriert und die Lösung eingedampft. Krist. des Rückstandes aus Aceton-Hexan ergab 24 mg **14**. Smp. 192–193°. [α]_D = +108° (c = 0,4 in CH₂Cl₂). UV. (C₂H₅OH): 230 (260, Endabsorption). IR. (CCl₄): 1245, 1715, 1745. NMR. (CDCl₃): 0,85/s, CH₃-18; 0,85 + 1,05/2 d, J = 6 Hz, CH(CH₃)₂; 1,50/s, CH₃-19; 2,05/s, 17-OCOCH₃; ca. 4,65/b, CH-17. MS.: M⁺ = 374.

C₂₃H₃₄O₄ Ber. C 73,76 H 9,15% Gef. C 73,52 H 8,95%

3,7-Dioxo-17β-acetoxy-A-nor-5ξ-androstan (15). – a) 1,10 g eines Gemisches von **9** und **10** wurden 1 Std. in konz. HCl–CH₃COOH (1:9) auf 100° erwärmt. Die abgekühlte Lösung wurde auf Eis + NaHCO₃-Lösung gegossen, mit Äthylacetat extrahiert und die organ. Phase mit H₂O neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde in CH₂Cl₂ durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) filtriert (969 mg) und an 100 g Kieselgel mit Hexan-Aceton-(8:1) chromatographiert: 726 mg **12** + 149 mg **15**, Smp. 157–158° (nach 3 × Krist., 92 mg). [α]_D = +53° (c = 0,5 in CH₂Cl₂). IR. (CCl₄): 1240, 1720, 1740 (Schulter), 1750. NMR. (CDCl₃): 0,80/s, CH₃-18; 1,42/s, CH₃-19; 2,03/s, CH₃-19; 2,05/s, 17-OCOCH₃; ca. 4,6/b, CH-17. MS.: M⁺ = 332.

C₂₀H₂₈O₄ Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,13 H 8,44%

b) 96 mg **12** wurden in 4 ml konz. HCl–CH₃COOH wie unter a) behandelt und aufgearbeitet. Die Auf trennung des Rohgemisches (90 mg) erfolgte auf einer präparativen Kieselgel-Dickschichtplatte mit Hexan-Aceton-(2:1): 38 mg *Ausgangsmaterial* (**12**) + 29 mg **15** (identif. mittels Misch-Smp., IR. und DS.).

3,7-Dioxo-17ξ-hydroxy-A-nor-5ξ-androstan (16). 40 mg **15** wurden 1 Std. in 4 ml ges. methanolischer K₂CO₃-Lösung hydrolysiert. Die Aufarbeitung lieferte 34 mg Rohprodukt, das 2 × aus Hexan-Aceton kristallisiert wurde (24 mg), Smp. 197–198°. [α]_D = +60° (c = 0,8, in CH₂Cl₂). IR. (CH₂Cl₂): 1715, 1740, 3590. NMR. (CDCl₃): 0,80/s, CH₃-18; 1,43/s, CH₃-19; ca. 3,7/b, CH-17. MS.: M⁺ = 290. C₁₈H₂₆O₃ Ber. C 74,44 H 9,03% Gef. C 74,69 H 8,92%

*H/D-Austausch an den Verbindungen **9**, **14** und **15**¹²).* Proben von 5 bis 25 mg der drei Substanzen wurden je 2 Std. in sied. Dioxan (1 ml)–D₂O (1,5 ml)-Gemisch mit 55 mg NaOH behandelt. Die Lösungen wurden darauf in Äther/D₂O aufgearbeitet und die Rohprodukte (vgl. **11**, 17-Desacetyl-**14**, **16**) mit Acetanhydrid-Pyridin-(1:1)-Gemisch reacetyliert. Kristallisation der Präparate aus Benzol-Hexan. MS.-Analyse des Deuterierungsproduktes von **9**: 1,4% d₀, 1,1% d₁, 3,0% d₂, 34,9% d₃, 59,6% d₄; **14**: 3,3% d₀, 2,4% d₁, 0,6% d₂, 6,2% d₃, 71,3% d₄, 16,2% d₅; **15**: 1,9% d₀, 2,3% d₁, 1,3% d₂, 0,5% d₃, 3,1% d₄, 20,2% d₅, 70,7% d₆.

*NaBH₄-Reduktion von **9**.* – a) Eine Lösung von 203 mg **9** in 12 ml Tetrahydrofuran wurde nacheinander mit 43 mg NaBH₄ und 15 Tropfen H₂O versetzt und 15 Min. bei Zimmertemp. gerührt. Die Aufarbeitung mit Äthylacetat/H₂O ergab 210 mg Rohprodukt, das mit Hexan-Aceton-(14:1) an 35 g Kieselgel chromatographiert wurde: 92 mg *Ausgangsmaterial* (**9**) sowie die neuen Produkte:

1, 36 mg *3ξ-Hydroxy-4,4-dimethyl-7-oxo-17β-acetoxy-3[4 → 5β]-abeo-4,6α-cyclo-androstan (17)*. Das Produkt konnte nicht krist. werden, war aber nach DS. einheitlich. IR. (CCl₄): 1245, 1680,

¹²⁾ Die Ausführung dieser Experimente verdanken wir Herrn J. GLOOR.

1735, 3600. NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,23+1,30+1,43/3 s, CH_3 -4', -4" und -19; 2,05/s, 17- OCOCH_3 ; ca. 4,1/b, CH -3; ca. 4,65/b, CH -17.

2. 45 mg *3-Oxo-4,4-dimethyl-7 ξ -hydroxy-17 β -acetoxy-3[4 \rightarrow 5 β]-abeo-4,6 α -cyclo-androstan* (**19**). Smp. 152° (krist. aus Aceton-Hexan). IR. (CCl_4): 1245, 1725, 1740, 3610. NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,20+1,28+1,50/3 s, CH_3 -4', -4" und -19; 2,05/s, 17- OCOCH_3 ; 3,85/t, J = 8 Hz, CH -7; ca. 4,55/b, CH -17.

b) 201 mg **9** wurden unter den unter a) beschriebenen Bedingungen reduziert und anschließend nach Zugabe von ges. methanolischer K_2CO_3 -Lösung über Nacht bei Zimmertemp. stehen gelassen. Die Aufarbeitung mit Äthylacetat/ H_2O lieferte 192 mg Rohprodukt. Chromatographie an 35 g Kieselgel mit Cyclohexan-Äthylacetat-(2:1) ergab 38 mg **11** sowie die neuen Produkte:

1. 21 mg *3 ξ ,17 β -Dihydroxy-4,4-dimethyl-7-oxo-3[4 \rightarrow 5 β]-abeo-4,6 α -cyclo-androstan* (**18**). Smp. 191° (3 x krist. aus Aceton-Hexan, 16 mg). $[\alpha]_D$ = -4° (c = 0,8 in CH_2Cl_2). Circulardichrogramm (Dioxan): $\Delta\epsilon_{max}^{296,5 \text{ nm}} = +1,92$; ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\Delta\epsilon_{max}^{210 \text{ nm}} = +1,62$, $\Delta\epsilon_{max}^{293,5 \text{ nm}} = +2,53$. UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 230 (1840, Endabsorption). IR. (CH_2Cl_2): 1670, 3590. NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,20+1,25+1,45/3 s, CH_3 -4', -4" und -19; ca. 3,7/b, CH -17; ca. 4,1/b, CH -3. MS.: M^+ = 332.

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ Ber. C 75,86 H 9,70% Gef. C 75,68 H 9,69%

2. 35 mg *3-Oxo-4,4-dimethyl-7 ξ ,17 β -dihydroxy-3[4 \rightarrow 5 β]-abeo-4,6 α -cyclo-androstan* (**20**). Smp. 155–156° (2 x krist. aus Aceton-Hexan, 25 mg). $[\alpha]_D$ = +29° (c = 1,0 in CH_2Cl_2). Circulardichrogramm (Dioxan): $\Delta\epsilon_{max}^{297 \text{ nm}} = -1,34$; ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): $\Delta\epsilon_{max}^{247,5 \text{ nm}} = -0,107$, $\Delta\epsilon_{max}^{292 \text{ nm}} = -1,45$. UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 230 (3120, Endabsorption). IR. (CH_2Cl_2): 1710, 3600. NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,25+1,30+1,55/3 s, CH_3 -4', -4" und -19; ca. 3,65/b, CH -17; ca. 3,9/t, J = 8 Hz, CH -7. MS.: M^+ = 332. $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ Ber. C 75,86 H 9,70% Gef. C 75,86 H 9,68%

Herstellung von 29. – *3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androstene*. 4,26 g **36** in 200 ml Benzol wurden mittels 20 ml Äthylenglykol und 318 mg *p*-Tolulsulfinsäure 20 Std. in der Siedehitze im Wasserabscheider und unter magn. Rührung ketalisiert. Das Rohgemisch wurde auf wässrige NaHCO_3 -Lösung gegossen, mit Äther extrahiert und die organ. Phase 9 x mit H_2O ausgeschüttelt. Krist. des Rohgemisches aus Benzol- CH_2Cl_2 lieferte 4,15 g Produkt vom Smp. 213 bis 214°. $[\alpha]_D$ = -93° (c = 3,7 in CHCl_3). IR. (CHCl_3): 1250, 1725. NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,05+1,15+1,25/3 s, CH_3 -4', -4" und -19; 2,00/s, 17- OCOCH_3 ; 3,90/s, 3- $\text{O}_2(\text{CH}_2)_2$; ca. 4,6/b, CH -17; 5,55/b, CH -6. MS.: M^+ = 402.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_4$ Ber. C 74,59 H 9,52% Gef. C 74,39 H 9,36%

3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-7-oxo-17 β -acetoxy- Δ^5 -androstene (**29**). 4,3 g *3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-17 β -acetoxy- Δ^5 -androsten* wurden nach dem für die Herstellung von **8** beschriebenen Verfahren oxydiert. Die Chromatographie des Rohproduktes lieferte 0,9 g *Ausgangsmaterial* sowie 2,78 g **29**. Nach der Krist. aus Benzol verblieben 2,106 g **29** vom Smp. 202–204°. $[\alpha]_D$ = -105° (c = 2,1 in CHCl_3). IR. (CHCl_3): 1255, 1610, 1660, 1730. UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 244 (12100), 331 (56); (Cyclohexan): 348 (36). NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,08 (3H) + 1,28 (6H)/2 s, CH_3 -4', -4" und -19; 2,00/s, 17- OCOCH_3 ; 3,92/s, 3- $\text{O}_2(\text{CH}_2)_2$; ca. 4,6/b, CH -17; 5,88/s, CH -6. MS.: M^+ = 416.

$\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$ Ber. C 72,08 H 8,71% Gef. C 71,93 H 8,59%

UV.-Bestrahlungen von 29. – a) *Präparative Bestrahlung in Dioxan*. 3 Ansätze à 660 mg **29** in je 100 ml Dioxan wurden 24 Std. mit einem Hochdruckbrenner bestrahl. Der bei der Bestrahlung von **8** (Versuch a) beschriebene Reaktor, jedoch mit einem Pyrexfinger, wurde verwendet. Chromatographie des Rohgemisches der 3 Ansätze an 240 g Kieselgel lieferte an reinen Fraktionen 129 mg *Ausgangsmaterial* (**29**) sowie die vier 7,7'-diastereoisomeren *3-Äthylendioxy-4,4-dimethyl-7 ξ -hydroxy-7 ξ -(1,4-dioxanyl)-17 β -acetoxy- Δ^5 -androstene*:

1. 127 mg **30a**, Smp. 196–197° (2 x krist. aus Hexan- CH_2Cl_2 , 61 mg). $[\alpha]_D$ = -30° (c = 0,7 in CH_2Cl_2). IR. (CCl_4): 1245, 1735, 3550. NMR. (CDCl_3): 0,81/s, CH_3 -18; 1,08+1,20+1,27/3 s, CH_3 -4', -4" und -19; 2,05/s, 17- OCOCH_3 ; ca. 3,7/b, sieben Dioxanyl-H; 3,91/s, 3- $\text{O}_2(\text{CH}_2)_2$; ca. 4,6/b, CH -17; 5,34/s, CH -6. $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_7$ Ber. C 69,02 H 8,79% Gef. C 68,98 H 8,73%

2. 261 mg **30b**, Smp. 192–193° (3 x krist. aus Hexan- CH_2Cl_2 , 112 mg). $[\alpha]_D$ = -64° (c = 0,9 in CH_2Cl_2). IR. (CCl_4): 1245, 1735, 3600. NMR. (CDCl_3): 0,80/s, CH_3 -18; 1,08+1,18+1,26/3 s,

$\text{CH}_3\text{-}4'$, -4" und -19; 2,06/s, 17-OCOCH₃; ca. 3,7/b, sieben Dioxanyl-H; 3,90/s, 3-O₂(CH₂)₂; ca. 4,6/b, CH-17; 5,20/s, CH-6.

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_7$ Ber. C 69,02 H 8,79% Gef. C 68,80 H 8,76%

3. 210 mg **30c, d**, Smp. 212–214° (2 × krist. aus Hexan-CH₂Cl₂, 109 mg). $[\alpha]_D = -57^\circ$ ($c = 0,8$ in CH₂Cl₂). IR. (CCl₄): 1245, 1735, 3550, 3600. NMR. (CDCl₃): (0,86+0,82)/2 s, CH₃-18; (1,06+1,12)+1,14+1,26/4 s, CH₃-4', -4" und -19; 2,04/s, 17-OCOCH₃; ca. 3,7/b, sieben Dioxanyl-H; (3,96+3,98)/2 s, 3-O₂(CH₂)₂; ca. 4,6/b, CH-17; (5,40+5,64)/2 s, CH-6; die in Klammern gesetzten Doppelsignale dieses Diastereoisomeren-Gemisches sind von ungefähr gleicher Intensität.

$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_7$ Ber. C 69,02 H 8,79% Gef. C 69,03 H 8,86%

Die MS. von **30a**, **30b** und **30c, d** sind praktisch deckungsgleich: $m/e = 504$ (< 1%, M^+), 417 (8%, M^+ -Dioxanyl), 169 (4%), 99 (100%), 87 (5%, Dioxanyl).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH (Leitung: W. MANSER) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren erfolgte in unserer Instrumentalabteilung (Leitung: Prof. W. SIMON). Herrn PD Dr. J. SEIBL verdanken wir die Aufnahme und Diskussion der MS.-Spektren.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 55. Mitt.: E. BAGGIOLINI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Chem. Commun. 1969, 1103.
- [2] J. A. SABOZ, Diss. ETH, Zürich 1966.
- [3] a) D. E. POEL, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Chimia 20, 110 (1966); b) E. PFENNIGER, D. E. POEL, C. BERSE, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 51, 772 (1968).
- [4] O. JEGER & K. SCHAFFNER, Pure appl. Chemistry, im Druck; O. JEGER, Plenarvortrag am VIth Intern. Symposium on the Chemistry of Natural Products, Mexico, April 1969.
- [5] a) O. JEGER, K. SCHAFFNER & H. WEHRLI, Pure appl. Chemistry 9, 555 (1964); b) J. A. SABOZ, T. IIZUKA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 51, 1362 (1968).
- [6] S. KUWATA & K. SCHAFFNER, Helv. 52, 173 (1969).
- [7] M. GORODETSKY, A. YOGEV & Y. MAZUR, J. org. Chemistry 31, 699 (1966).
- [8] K. SCHAFFNER & G. SNATZKE, Helv. 48, 347 (1965).
- [9] G. MARSH, D. R. KEARNS & K. SCHAFFNER, Helv. 51, 1890 (1968); vgl. auch D. R. KEARNS, G. MARSH & K. SCHAFFNER, J. chem. Physics 49, 3316 (1968).
- [10] R. B. WOODWARD & R. HOFFMANN, Angew. Chemie 81, 797 (1969).
- [11] T. MATSUURA & K. OGURA, J. Amer. chem. Soc. 89, 3850 (1967); *idem*, Chem. Commun. 1967, 1247.
- [12] D. BELLUŠ, D. R. KEARNS & K. SCHAFFNER, Helv. 52, 971 (1969), sowie die dortigen Literaturreferenzen.
- [13] O. L. CHAPMAN, T. A. RETTIG, A. A. GRISWOLD, A. I. DUTTON & P. FITTON, Tetrahedron Letters 1963, 2049.
- [14] H. E. ZIMMERMAN & J. W. WILSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 4036 (1964); H. E. ZIMMERMAN, R. D. RIEKE & J. R. SCHEFFER, *ibid.* 89, 2033 (1967); H. E. ZIMMERMAN & K. G. HANCOCK, *ibid.* 90, 3749 (1968).
- [15] H. E. ZIMMERMAN & R. L. MORSE, J. Amer. chem. Soc. 90, 954 (1968).
- [16] B. NANN, D. GRAVEL, R. SCHORTA, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 46, 2473 (1963).
- [17] J. R. WILLIAMS & H. ZIFFER, Tetrahedron 24, 6725 (1968).
- [18] K. KOJIMA, K. SAKAI & K. TANABE, Tetrahedron Letters 1969, 1925.
- [19] K. KOJIMA, K. SAKAI & K. TANABE, Tetrahedron Letters 1969, 3399.
- [20] S. DOMB, unveröffentlichte Resultate.
- [21] N. W. ATWATER, J. Amer. chem. Soc. 79, 5315 (1957).
- [22] C. W. MARSHALL, R. E. RAY, I. LAOS & B. RIEGEL, J. Amer. chem. Soc. 79, 6303 (1957).