

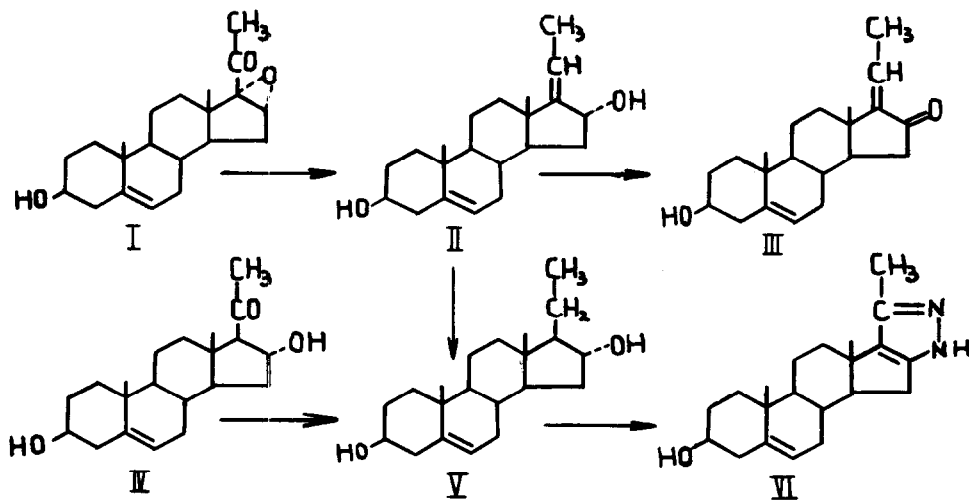
DIE ÜBERFÜHRUNG VON 16 α :17 α -EPOXY-PREGNENOLON IN DAS 3 β :16 α -DIHYDROXY- $\Delta^{5,17(20)}$ -5-17-PREGNADIEN DURCH DIE MODIFIZIERTE KISHNER-WOLFF-REDUKTION

Huang-minlon und Chung-Tungshun

Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai

(Received 18 August 1961; in revised form 18 October 1961)

DIE 16 α :17 α -Epoxyverbindung (1)¹ geht in guter Ausbeute durch modifizierte Kishner-Wolff-Reduktion² in die 16 α -Hydroxyverbindung über, deren Konstitution durch folgende experimentelle Ergebnisse als II bewiesen werden konnte:



In den I.R.-Spektren von II (Schmp. 182-183°, $[\alpha]_D^{27}$ -89° (Äthanol)) und seinem Diacetat (Schmp. 158-160°, $[\alpha]_D^{27}$ -67° (Äthanol)) zeigen nicht

¹ P.L. Julian, E.W. Meyer, J. Kappel und I.R. Waller, J.Amer.Chem.Soc. **72**, 5145 (1950).

² Huang-minlon, J.Amer.Chem.Soc. **68**, 2487 (1946); Huang-minlon, Chung-Tungshun, Ku-Tung und Chow-Weizan, Acta.Chem.Sinica, 238 (1957).

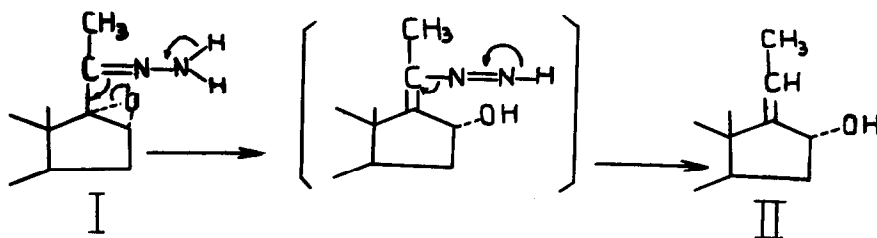
mehr die Absorptionsbanden der Ketogruppe. Erwartungsgemäss konnten keine OH-Absorptionbanden im Spektrum des Diacetates beobachtet werden.

Diese Verbindung (II) liefert durch Schütteln mit MnO_2 eine konjugierte Ketoverbindung (III; Schmp. 164-166°, $[\alpha]_D^{23}$ -219° (Äthanol), λ_{max} : 245 m μ , $\log \epsilon$ 3.91), wodurch also die Anwesenheit und die Lage der Doppelbindung und der Hydroxygruppe im Ring D nachgewiesen wurden.

Zur weiteren Strukturbestätigung haben wir die 16 α -Hydroxyverbindung (II) mit $Pd-CaCO_3$ als Katalysator selektiv hydriert und eine Dioxyverbindung (V; Schmp. 240-251°, $[\alpha]_D^{27}$ -73° (Äthanol)) erhalten, welche mit dem aus der bekannten Verbindung (IV)³ durch modifizierte Kishner-Wolff-Reduktion erhaltenen Produkt (Schmp. 240-241°) identisch ist.

Der Mischschmp. der Diacetate von V (Schmp. 158-159°, $[\alpha]_D^{27}$ -143° (Äthanol)) und II ist erniedrigt.

Bemerkenswert ist, dass man zur Darstellung von V aus IV das Alkali erst nach der Bildung des Hydrazons zum Reaktionsgemisch zugeben muss, um β -Elimination der 16-Oxygruppe zu vermeiden. Aus dem rohen Reduktionsprodukt (II) wurde noch eine Stickstoffhaltige Verbindung in geringer Menge isoliert,



³ S. Berstein, M. Heller und S.M. Stolar, J.Amer.Chem.Soc. **76**, 5674 (1954).

⁴ Huang-minlon, J.Amer.Chem.Soc. **71**, 3301 (1949); O.N. Witt und O. Braun, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **47**, 3216 (1914).

welche nach ihrer Analyse und den analogen Ergebnissen, die bei der Reduktion von β -Keto-Verbindungen beobachtet worden sind,⁴ wahrscheinlich als ein Pyrazolinverbindung (VI; Schmp. 302-304°, $[\alpha]_D^{27}$ -76° (Chloroform)) angesehen werden kann.

Die Entstehung der Verbindung II als I ist sehr leicht erklärlich durch das folgende Reaktionsschema.