

О. С. МАДАЕВА и Н. П. БАБАНОВА

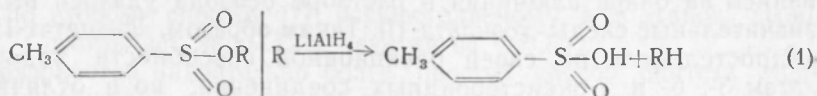
О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ЭФИРОВ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ  
17 $\beta$ -ОКСИСТЕРОИДОВ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3 $\beta$ -АЦЕТАТА-17 $\beta$ -*n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОНАТА  
АНДРОСТЕНДИОЛА ЛИТИЙАЛЮМИНИЙГИДРИДОМ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 2 VII 1953)

Изучение химических свойств эфиров *n*-толуолсульфокислоты (тозилатов) в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях 17-оксистероидов показало, что в реакциях обменного разложения и омыления они резко отличаются по реакционной способности от эфиров *n*-толуолсульфокислоты стероидов, у которых тозилоксигруппа находится в других положениях (1).

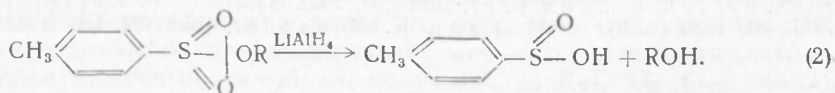
Каррер с сотрудниками проводил работы по восстановлению литий-алюминийгидридом *n*-толуолсульфонатов (тозилатов) 3-, 7- и 6-оксистероидов (2-4). Ими было установлено, что процесс восстановления тозилатов 3- и 7-оксистероидов проходит при длительном кипячении с LiAlH<sub>4</sub> в среде бензола — эфира только с заменой тозилоксигруппы на водород по схеме (1):



R — стероидный радикал.

Так, тозилат холестерина превращается в углеводороды — холестерин и циклохолестерин, тозилат эргостерина — в циклоэргостерин, а тозилат  $\Delta^5$ -прегнен-ол-3 $\beta$ -он-20 в  $\Delta^5$ -прегненон-20.

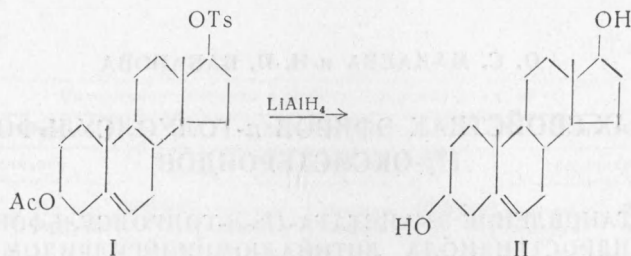
Аналогичная реакция тозилатов 6-оксистероидов идет по двум направлениям: не только с восстановлением углеродного атома при C<sub>6</sub> (согласно схеме (1)), но и с восстановлением остатка *n*-толуолсульфокислоты с образованием *n*-толуолсульфиновой кислоты и соответствующего стероидного спирта по схеме (2):



Так, реакция восстановления литийалюминийгидридом тозилата 6 $\beta$ -оксихолестана приводит к образованию 6 $\beta$ -оксихолестана (57%) и холестана (38%).

Мы изучили поведение 17 $\beta$ -тозилатов стероидов при восстановлении их литийалюминийгидридом на  $\Delta^5$ -3 $\beta$ -ацетате, 17 $\beta$ -тозилате-андростендиола (1), описанном нами в сообщении (1).

Раствор 1 г (I) в 12 мл абс. бензола прибавляли по каплям при сильном перемешивании к охлажденному льдом раствору 0,36 г  $\text{LiAlH}_4$  в 10 мл абс. эфира; при этом происходило разогревание. Реакция была закончена нагреванием при  $60^\circ$  в течение 21 часа. После разложения оставшегося литийалюминийгидрида 5 мл уксусноэтилового эфира, а затем водой реакционная масса была подкислена 15% раствором соляной кислоты, бензол отогнан в вакууме, осадок отфильтрован, промыт водой и высушен при  $100^\circ$ . Получено 0,56 г (93% теории) белого кристаллического порошка с т. пл.  $164\text{--}172^\circ$ .



После перекристаллизации из бензола и ацетона температура плавления поднялась до  $178\text{--}180^\circ$ . Проба смешения полученного соединения с  $\Delta^5$ -андростендиолом- $3\beta$ ,  $17\beta$ , полученным омылением  $3\beta$ -ацетата андростендиола- $3\beta$ ,  $17\beta$ , депрессии не дала.

Для анализа образец был высушен в течение 8 час. при  $100^\circ$  и 1—2 мм давления.

Найдено %: C 78,44; H 10,26  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . Вычислено %: C 78,55; H 10,42

Фильтраты от перекристаллизации осадка показывали на холоду очень слабую цветную реакцию с раствором брома в ледяной уксусной кислоте в присутствии х. ч.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что указывает на возможность присутствия в них следов андростендиола- $3\beta$ ,  $17\alpha$  (<sup>5</sup>). Хроматографированием на окиси алюминия в растворе бензола удалось выделить незначительные следы тозилата (I). Таким образом,  $3\beta$ -ацетат- $17\beta$ -тозилат-андростендиола по своей реакционной способности подобен  $\beta$ -тозилатам 3-, 6- и 7-оксистероидных соединений, но в отличие от них реакция проходит только по схеме (<sup>2</sup>) с образованием соответствующего спирта.

Всесоюзный научно-исследовательский  
 химико-фармацевтический институт  
 им. С. Орджоникидзе

Поступило  
 20 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> О. С. Мадаева, Ф. А. Лурье, ДАН, 84, № 4, 713 (1952). <sup>2</sup> H. Schmidt, P. Karrer, *Helv. chim. Acta*, 32, 1371 (1949). <sup>3</sup> P. Karrer, H. Asmis, K. N. Sarlen, R. Schwyzer, *ibid.*, 34, 1022 (1951). <sup>4</sup> P. Karrer, H. Asmis, *ibid.*, 35, 1926 (1952). <sup>5</sup> H. Kägi, K. Miescher, *ibid.*, 22, 683 (1932).