



Doctoral Thesis

Beitrag zur Kenntnis der photochemischen Isomerisierung gekreuzt konjugierter Steroid-Ketone

Author(s):

Miljković, Momčilo

Publication Date:

1966

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000090534> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 3761

**Beitrag zur Kenntnis
der photochemischen Isomerisierung
gekreuzt konjugierter Steroid-Ketone**

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MOMČILO MILJKOVIĆ

dipl. Chemiker Universität Beograd
Jugoslawischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. O. Jeger
Korreferent: Herr P.-D. Dr. K. Schaffner

Juris Druck + Verlag Zürich
1966

ZUSAMMENFASSUNG

1. Für die bereits früher beschriebenen, gekreuzt konjugierten Dienone (4) und (5), die bei der Photoisomerisierung des Bicyclohexenon-Derivates (3) entstehen, konnte die Chiralität des Spiran-Kohlenstoffatoms (4) bzw. die volle Struktur (5) bewiesen werden.

Die erzielten Resultate bestätigen den aufgrund mechanistischer Überlegungen zu erwartenden sterischen Verlauf der Photoisomerisierung des Bicyclohexenon-Derivates (3).

2. Bei der UV-Bestrahlung des $\Delta^{1,4,9(11)}$ -Trienons (28) ergab sich die Isomerisierungssequenz (28) \rightarrow (29) \rightarrow (32). Die Struktur der beiden Photoisomeren (29) und (32) wurde experimentell festgelegt.

Die Modifizierung der Produkten-Bildung aus Ring-A-Dienonen der Steroidreihe bei Anwesenheit einer $\Delta^{9(11)}$ -Doppelbindung erweitert die experimentell belegten relativen Wanderungstendenzen diverser Substituenten in den postulierten zwitterionischen Zwischenstufen der photochemischen Isomerisierung: $\text{CH}_3 \gg -\text{C}=\text{C}-$.

3. Das $\Delta^{1,4-3,11}$ -Dioxo-Derivat (40) wird photochemisch ausschliesslich zum Bicyclohexenon-Produkt (80) isomerisiert, dessen Struktur ebenfalls bewiesen werden konnte.

Entgegen früherer Annahmen übt die Anwesenheit einer Keto-Gruppe in Stellung 11 also keinen Einfluss auf den strukturellen Ablauf der Photoisomerisierung eines Ring-A-Dienons aus.