



Doctoral Thesis

## Synthetische Versuche in der Limoninreihe

**Author(s):**

Schlatter, Hans-Rudolf

**Publication Date:**

1975

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095893> →

**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](#).

SYNTHETISCHE VERSUCHE IN DER  
LIMONINREIHE  
ABHANDLUNG  
zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZUERICH

vorgelegt von  
HANS-RUDOLF SCHLATTER  
Dipl. Chem. ETH  
geboren am 17. Januar 1947  
von Buchs/ZH

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. O. Jeger, Referent  
PD Dr. H. Gerlach, Korreferent

1975

### C. ZUSAMMENFASSUNG

Durch die intermediäre Verätherung der beiden Hydroxygruppen im 19-Hydroxytestosteron (46) und die Möglichkeit zur Differenzierung durch Ausbildung eines 3,19-Ketals in der entsprechenden 4,4-Dimethylverbindung gelang es, einen einfachen und präparativ ergiebigen Weg zur Herstellung von 4,4-Dimethyl-19-oxigenierten Steroiden (vgl. 49) zu erarbeiten.

Um die Möglichkeiten einer intramolekularen stereospezifischen Alkoxy- und Dialkoxyalkylierung zu prüfen, wurden Modellversuche im 19-Hydroxytestosteronacetat durchgeführt. Die Umsetzungen von 37 mit Chlordimethylsulfid/Quecksilber-(II)-chlorid, Aceton/Jod und Trimethylorthoformiat/p-Toluolsulfonsäure ergaben jeweils die überbrückten Verbindungen 55/56, 50/51 und 59/60/64. Die Anwendung der intramolekularen Alkoxyalkylierung mit Chlordimethylsulfid/Quecksilber-(II)-chlorid auf die  $\Delta^5$ -7-Ketoverbindung 71 ergab jedoch, an Stelle des erwarteten  $8\beta$ , 19-überbrückten Produktes 68 ( $R_1 = R_2 = H$ ), ein Umlagerungsprodukt 72. Analoge westphalenartige Umlagerungen resultierten auch beim Umsatz der entsprechenden  $\Delta^5$ -Verbindung 44 ( $\rightarrow$  75) und bei der säurekatalysierten Spaltung der Methoxymethylätherfunktion in 69 ( $\rightarrow$  77).

Die klassische Alkylierung (t-Amylat/Toluol/Methyljodid) von 110 führte - nach CD- und  $^{13}C$ -NMR.-Analyse - zum unerwünschten  $8\alpha$ -Produkt 113. Mit dem Ziel, einen weiteren Weg zur C(8)-Alkylierung zu erschliessen, wurde versucht, durch eine nichtklassische Oxidation von C(14) zu einem 7-Keto- $\Delta^{8(14)}$ -System zu gelangen. Die Nitreninsertion, ausgehend vom  $7\alpha$ -Azidoformiat, erwies sich jedoch als zu wenig selektiv und beeinflussbar, um präparativ befriedigen zu können.