



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 Δ^5 -7-Ketoverbindung 71 ergab jedoch, an Stelle des erwarteten 8β , 19-überbrückten Produktes 68 ($R_1 = R_2 = H$), ein Umlagerungsprodukt 72. Analoge westphalenartige Umlagerungen resultierten auch beim Umsatz der entsprechenden Δ^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 8α -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 7α -Azidoformiat, erwies sich jedoch als zu wenig selektiv und beeinflussbar, um präparativ befriedigen zu können.