

Diss. ETH Nr. 6686

Die Bleitetraacetat-Fragmentierung von  $\alpha$ -Hydroxythioacetalen.  
Ein Beitrag zur Partialsynthese von Limonin.

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZUERICH

vorgelegt von  
WILLI LOTTENBACH  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 3. Juni 1951  
von Zürich (Kt. Zürich)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. O. Jeger, Referent  
Prof. Dr. W. Keller-Schierlein, Korreferent

### C. ZUSAMMENFASSUNG

Die Bleitetraacetat-Fragmentierung von  $\alpha$ -Hydroxythioacetalen ergibt in sehr guter Ausbeute die Ketenthioacetale mit einer freien Carbonylgruppe. Die weitere Oxidation der Ketenthioacetalgruppierung mit Bleitetraacetat eröffnet einen Zugang zu den 3-substituierten 2-Acetoxy-6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepinen und ihren Hydrolyseprodukten, den 3-substituierten 1,4-Dithiepan-2-onen.

Die Umsetzung von Ketenthioacetalen mit Palladium(II)-Salzen in alkoholhaltigen Lösungsmitteln zu Estern stellt eine neue, milde Solvolyse dieser Säureschutzgruppe dar. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen können auch Thioacetale zu den entsprechenden Carbonylverbindungen hydrolysiert werden.

Verschiedene Methoden zur Ueberführung von 17-Ketosteroiden in D-Homo-lactone (16-Oxo-17-oxa-17a-substituierte Derivate) als Ring D/E-Modelle von Limonin (1) werden beschrieben. Mit den zwei günstig funktionalisierten  $\Delta^{14(15)}$ -Verbindungen 62 und 63 stehen geeignete Ausgangsmaterialien zur Fortführung der Partialsynthese der Ringe D und E von Limonin (1) zur Verfügung.

ABSTRACT

The oxidative fragmentation of  $\alpha$ -hydroxythioacetals with lead(IV)acetate gives ketene thioacetals possessing an un-protected carbonyl function in high yield. Ketene thioacetals, on further treatment with lead(IV)acetate, yield readily the 3-substituted 2-acetoxy-6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepins and their hydrolysis products, the 3-substituted 1,4-dithiepan-2-ones.

Treatment of ketene thioacetals with palladium(II)-salts in alcohol containing solvents is a mild and high yielding solvolysis of this protected carboxyl group. Thioacetals are hydrolysed to the corresponding carbonyl compounds under the same reaction conditions.

Different methods to convert 17-keto steroids to D-homo-lactones (16-oxo-17-oxa-17a-substituted derivatives) as ring D/E models of limonin (1) are described. The two suitably functionalised  $\Delta^{14(15)}$ -compounds 62 and 63 allow one to continue the partial synthesis of rings D and E of limonin (1).