



Doctoral Thesis

Solvolytic reactions in the steroid field

Author(s):

Bonet Sugrañes, Juan-Julio

Publication Date:

1965

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000293979> →

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](#).

Dissertation no 3702

SOLVOLYTIC REACTIONS IN THE STEROID FIELD

A DISSERTATION

submitted to
the Swiss Federal Institute of Technology, Zurich

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

by

Juan-Julio Bonet Sugrañes

Dipl. Quim. I. Q. S.

Citizen of Spain

Accepted on the recommendation of Prof. Dr. O. Jeger
and Prof. Dr. E. Hardegger

Juris-Druck + Verlag Zurich
1965

SUMMARY

1. The solvolysis of 19-mesyloxy derivatives in the androstane series produces additional cyclizations of the steroidal skeleton in the presence of electron-donating groups in suitable positions. Thus, an isolated 4,5-double bond as well as the enolate anions of unsaturated conjugated 3-ketones act as nucleophiles to yield cyclopropane or cyclobutane derivatives, depending on the relative positions of the reaction centres. The experimental evidence favors an S_N2i rather than an S_N1 substitution mechanism.

2. The solvolysis of a 3-ethylenedioxy-4-mesyloxy-5-hydroxy androstane yields quantitatively a 10(5 \rightarrow 4)-abeo compound. The reaction is formulated as a pinacol rearrangement, based on a sort of "push-pull" mechanism.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Solvolyse von 19-Mesyloxy-Verbindungen der Androstanreihe kann in Gegenwart von Elektronendonorgруппierungen im Bereich der Ringe A und B Anlass zu zusätzlichen Cyclisierungen des Steroidgerüsts geben. In den hier untersuchten Beispielen wirken eine isolierte 5,6-Doppelbindung sowie Enolatanionen ungesättigter konjugierter 3-Ketone als nukleophile Zentren und führen entsprechend ihrer Lage zu Cyclopropan- bzw. Cyclobutanderivaten. Das vorhandene experimentelle Tatsachenmaterial lässt sich eher mit einem S_N2i als mit einem S_N1 Substitutionsmechanismus vereinbaren.

2. Die Solvolyse eines 3-Aethylendioxy-4-mesyloxy-5-hydroxy-androstans führt quantitativ zu einer 10(5 \rightarrow 4)-abeo-Verbindung. Die Reaktion wird als eine Pinacolin-Umlagerung formuliert, der eine Art von "push-pull" Mechanismus zu Grunde liegt.