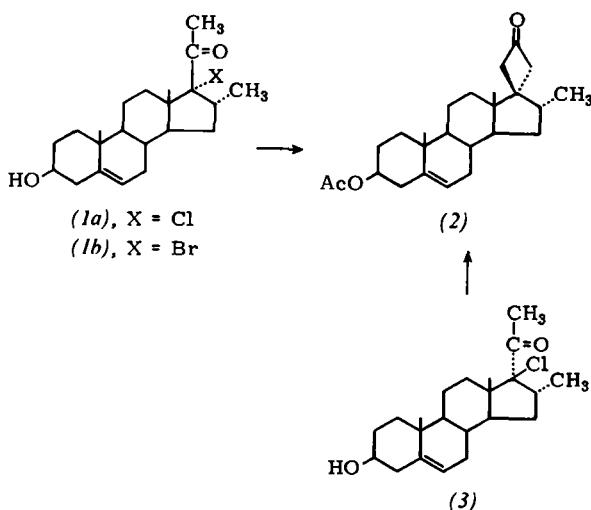


## Neue Spiro-cyclobutanon-Synthese in der Steroid-Reihe<sup>[\*\*]</sup>

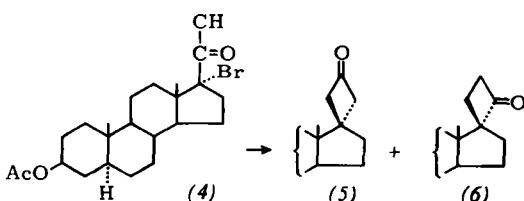
Von Rudolf Wiechert<sup>[\*]</sup>

Die Umsetzung der 17-Halogen-16 $\alpha$ -methyl-20-oxo-Steroide (*1a*), (*1b*) und (*3*)<sup>[1]</sup> mit einem 2.4-fachen Überschuß von Dimethyl-oxosulfonium-methylid<sup>[2]</sup> ergibt in 90 min bei 40 °C nach Aufarbeitung, Acetylierung und Säulenchromatographie das symmetrische Spiro-cyclobutanon (*2*) [Fp = 190–192 °C (Isopropyläther),  $[\alpha]_D^{24} = -126^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>, c = 0.5)] in Ausbeuten von 35–55 %.



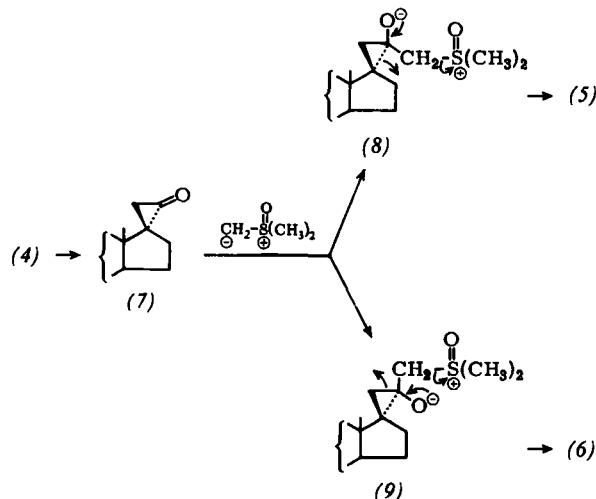
Die vC=O-Bande des Vierringketons (*2*) liegt bei 1790 cm<sup>-1</sup>. Im NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>/Varian A 60) kann ein Multiplett bei  $\delta = 2.75$  ppm den beiden CH<sub>2</sub>-Gruppen des viergliedrigen Ringes zugeordnet werden. Durch Messung des Circular-dichroismus in Dioxan ließ sich ein schwach negativer Cotton-Effekt nachweisen [ $\lambda_{\text{max}} = 297$  nm,  $\Delta\epsilon = -0.43$ ]. Das Molekulargewicht ergibt sich aus dem Massenspektrum zu 384.

Nach der analogen Umsetzung des Ketons (*4*)<sup>[3]</sup> (ohne Methylgruppe an C-16) wurden 8 % des symmetrischen Cyclobutanons (*5*) [Fp = 200.5–201.5 °C (Isopropyläther); IR: vCO = 1790 cm<sup>-1</sup>; NMR:  $\delta = 2.2$ –3.25 ppm (4H); CD:  $\lambda_{\text{max}} = 296$  nm,  $\Delta\epsilon = -0.41$ ] und 17 % des Ketons (*6*) isoliert (Fp = 162–164 °C).



Im NMR-Spektrum von (*6*) erscheinen die beiden zur Ketogruppe nachbarständigen Protonen als Triplet [A<sub>2</sub>-Teil eines A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Systems],  $J = 8$  Hz bei  $\delta = 2.78$  ppm]. Aus dem negativen Cotton-Effekt im CD ( $\lambda_{\text{max}} = 308$  nm,  $\Delta\epsilon = -0.43$ ) kann man schließen, daß die Ketogruppe auf der Molekülrückseite steht.

Für die Entstehung von (*5*) und (*6*) [sowie (*2*)] kann man in der stark basischen Lösung die intermediäre Bildung eines Spiro-cyclopropanons (*7*), wie sie für die Faworskii-Umlagerung<sup>[4]</sup> diskutiert wird, annehmen. Die aus (*7*) zu erwartenden Addukte (*8*) und (*9*) können sich z. B. unter Eliminierung von Dimethylsulfoxid und Ringerweiterung in einem Synchronprozeß zu (*5*) bzw. (*6*) stabilisieren.



*3 $\beta$ -Acetoxy-16 $\alpha$ -methyl-spiro[androst-5-en-17,1'-cyclobutan]-3'-on* (*2*)

21.05 g (96 mmol) Trimethyl-oxosulfonium-jodid werden in 363 ml Dimethylsulfoxid mit 3.83 g (96 mmol) Natriumhydroxid 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zusatz von 14.55 g (40 mmol) (*1a*) und 1.5 Std. Rühren bei 40 °C wird das Reaktionsgemisch in essigsaurer Eiswasser eingefüllt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, getrocknet und in Pyridin/Essigsäureanhydrid 16 Std. bei Raumtemperatur acetyliert. Zur Aufarbeitung dient die Chromatographie an Silicagel. Ausbeute 8.45 g (55 %).

Eingegangen am 21. Januar 1970 [Z 145]

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Wiechert  
Hauptlaboratorium der Schering AG  
1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172

[\*\*] Wir danken den Herren Dr. G. Schulz und Dr. G. Cleve für die spektroskopischen Untersuchungen und Herrn D. Bittler für präparative Mitarbeit.

[1] J. C. Hielscher, Dtsch. Pat.-Anm. P 1793114.5 und P 1793374.3 (1968), Schering AG.

[2] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962); 87, 1353 (1965).

[3] R. E. Marker, H. M. Crooks jr., R. B. Wagner u. E. L. Wittbecker, J. Amer. chem. Soc. 64, 2089 (1942).

[4] D. N. Kirk u. M. P. Hartshorn: Steroid-Reaction Mechanism. Elsevier, Amsterdam 1968, S. 206.

## Die Photo-Säurederivate aus einem achiralen und einem chiralen Cyclohexa-2,4-dienon<sup>[1]</sup>

Von Gerhard Quinkert, Manfred Hintzmann, Peter Michaelis und Peter Jürges<sup>[\*]</sup>

Durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung entstehen aus Cyclohexa-2,4-dienonen Dienylketene, die unter Addition protonischer Nucleophile in Derivate substituierter Hexadiensäuren übergehen<sup>[2]</sup>. So liefert die UV-Bestrahlung von 6,6-Dimethylcyclohexa-2,4-dienon (*1a*)<sup>[3]</sup> mit Licht der Wellenlängen 365 oder 313 nm in Gegenwart von Wasser 6-Methylhepta-3Z,5-diensäure (*2a*)<sup>[2]</sup>, während bei Anwesenheit von Cyclohexylamin ihr Cyclohexylamid (*2b*) entsteht.

Die UV-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß es sich um eine einheitliche Umwandlung handelt (eine *Geradenschar* schneidet den Koordinatenursprung eines Extinktionsdifferenzen-Diagramms<sup>[4]</sup>). Die 5,6-Position einer Doppelbindung ergibt sich für (*2a*) aus der Ozonolyse<sup>[2]</sup> sowie für (*2a*) und (*2b*) aus den NMR-Singulets allylischer Methylprotonen. Die Konjugation der beiden CC-Doppelbindungen läßt sich aus dem Wellenlängenbereich des Elektronenabsorptionsspektrums ableiten, und die fehlende IR-