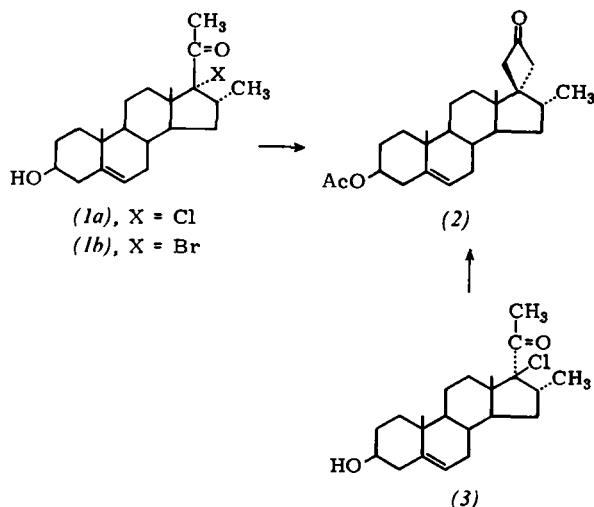


Neue Spiro-cyclobutanon-Synthese in der Steroid-Reihe^[**]

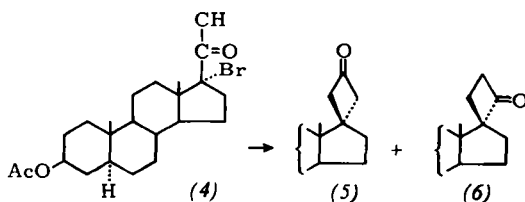
Von Rudolf Wiechert^[*]

Die Umsetzung der 17-Halogen-16 α -methyl-20-oxo-Steroide (1a), (1b) und (3)^[1] mit einem 2,4-fachen Überschuß von Dimethyl-oxosulfonium-methylid^[2] ergibt in 90 min bei 40 °C nach Aufarbeitung, Acetylierung und Säulenchromatographie das symmetrische Spiro-cyclobutanon (2) [Fp = 190–192 °C (Isopropyläther), $[\alpha]_D^{25} = -126^\circ$ (CHCl₃, c = 0.5)] in Ausbeuten von 35–55%.



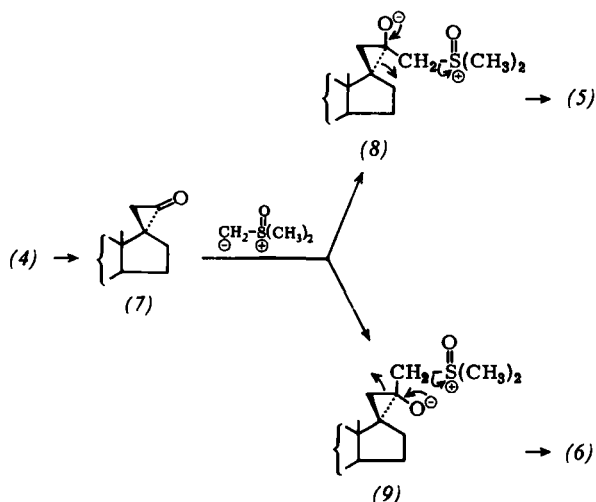
Die $\nu_{C=O}$ -Bande des Vierringketons (2) liegt bei 1790 cm^{-1} . Im NMR-Spektrum (CDCl₃/Varian A 60) kann ein Multiplett bei $\delta = 2.75$ ppm den beiden CH₂-Gruppen des vierringigen Ringes zugeordnet werden. Durch Messung des Circular dichroismus in Dioxan ließ sich ein schwach negativer Cotton-Effekt 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)^[3] (ohne Methylgruppe an C-16) wurden 8% des symmetrischen Cyclobutanons (5) [Fp = 200.5–201.5 °C (Isopropyläther); IR: $\nu_{CO} = 1790$ cm^{-1} ; 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 Keto-Gruppe nachbarständigen Protonen als Triplet [(A₂-Teil eines A₂B₂-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 Keto-Gruppe 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 Favorskii-Umlagerung^[4] 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 β -Acetoxy-16 α -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 essigsäures Eiswasser eingeleitet. 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^[1]

Von Gerhard Quinkert, Manfred Hintzmann, Peter Michaelis und Peter Jürges^[*]

Durch lichtinduzierte cyclo/seco-Isomerisierung entstehen aus Cyclohexa-2,4-dienonen Dienylketene, die unter Addition protonischer Nucleophile in Derivate substituierter Hexadiensäuren übergehen^[2]. So liefert die UV-Bestrahlung von 6,6-Dimethylcyclohexa-2,4-dienon (1a)^[3] mit Licht der Wellenlängen 365 oder 313 nm in Gegenwart von Wasser 6-Methylhepta-3Z,5-diensäure (2a)^[2], 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^[4]). Die 5,6-Position einer Doppelbindung ergibt sich für (2a) aus der Ozonolyse^[2] 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-