

ORGANOZINN- UND ORGANOSILIZIUM SUBSTITUIERTE STEROIDE

Hans Zimmer und Allan V. Dayless¹

Department of Chemistry, University of Cincinnati

Cincinnati, Ohio 45221, U.S.A.

(Received in Germany 8 December 1969; received in UK for publication 22 December 1969)

Es wird die Synthese von in 3-Stellung substituierten Steroiden beschrieben. Im einzelnen wurden synthetisiert: 3- α -Triphenylstannyl-5- α -cholestan, 3- β -Triphenylstannyl-5- α -cholestane, 3- α -Triphenylstannylcholest-5-en, 3- β -Triphenylstannylcholest-5-en, 3- β -Triphenylsilyl-5- α -cholestan, 3- β -Triphenylsilylcholest-5-en, 3- β -Trimethylstannyl-5- α -cholestan und 3- β -Trimethylstannylcholest-5-en. Die Konfigurationen der Verbindungen wurden mittels NMR Spektroskopie ermittelt. Diese müssen bis zu ihrer endgültigen Klärung als vorläufig angesehen werden. Die Ausgangsmaterialien, die Endprodukte und die isolierten Isomeren Gemische sind in der Tabelle angegeben. Über die Synthese der benötigten - teilweise bisher unbekannten - Ausgangsmaterialien 3- α -Chlor-5- α -cholestan (1), 3- β -Chlor-5- α -cholestan (2), 3- α -Chlorcholest-5-en (3), 3- β -Chlorcholest-5-en (4), 3- α -Jod-5- α -cholestan (5) und 3- β -Jod-5- α -cholestan (6) ist bereits mitgeteilt worden.²

Diese Arbeit wurde durch NASA-Institutional Grant NGR-36-004-014 in grosszügiger Weise finanziell unterstützt.

Experimentelle Einzelheiten

3- α -Triphenylstannyl-5- α -cholestan ($C_{45}H_{62}Sn$) erhalten durch 5 tages Sieden am Rückfluss einer ätherischen Lösung von Ph_3SnLi mit 2 und anschliessendem Umkrystallisieren aus Aceton, Schmp. 136-138°; $[\alpha]_D^{25} + 6.1^\circ$ (Chlf.); $C_{ber.}$ 74.89, $C_{gef.}$ 74.46; $H_{ber.}$ 8.66, $H_{gef.}$ 8.65.

3- β -Triphenylstannyl-5- α -cholestan ($C_{45}H_{62}Sn$) hergestellt analog aus 1, Schmp. 143-144.5°; $[\alpha]_D^{28} + 26.6$ (Chlf.); $C_{gef.}$ 74.47; $H_{gef.}$ 8.67.

3- α -Triphenylstannylcholest-5-en ($C_{45}H_{60}Sn$) analog hergestellt aus 4; es wurde durch Chromatographie an fluoreszierendem Silica-Gel gereinigt, Schmp. 88-91° (Alkohol); $[\alpha]_D^{28} = -59.6^\circ$ (Chlf.); $C_{ber.}$ 75.10, $C_{gef.}$ 75.63; $H_{ber.}$ 8.40, $H_{gef.}$ 8.24.

3- β -Triphenylstannylcholest-5-en ($C_{45}H_{60}Sn$) analog hergestellt aus 6, Schmp. 153-154.5°; $[\alpha]_D^{28} = -.7^\circ$; $C_{gef.}$ 75.25; $H_{gef.}$ 8.30.

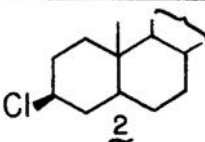
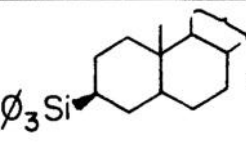
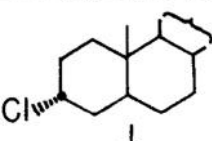
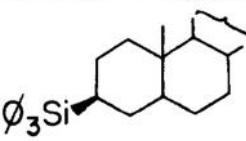
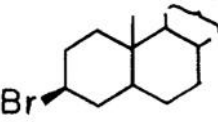
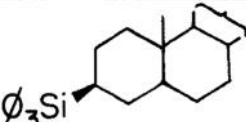
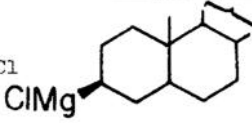
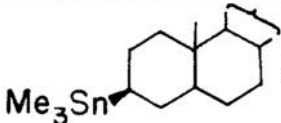
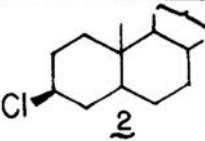
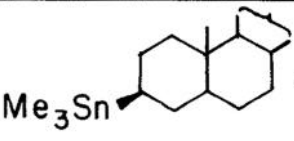
3- μ -Triphenylsilyl-5- α -cholestan ($C_{45}H_{62}Si$) hergestellt aus Ph_3SiLi und 2, Schmp. 156-157° (Aceton); $[\alpha]_D^{28} + 4.6^\circ$ (Chlr.); $C_{ber.}$ 85.64, $C_{gef.}$ 85.87; $H_{ber.}$ 9.90, $H_{gef.}$ 9.21.

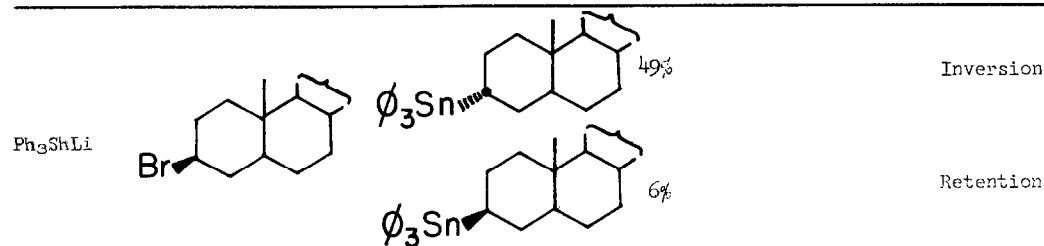
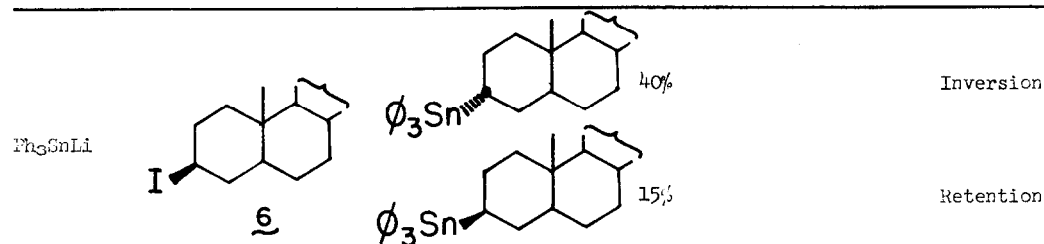
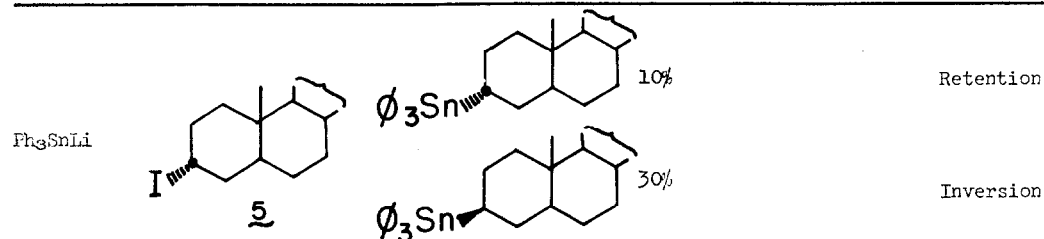
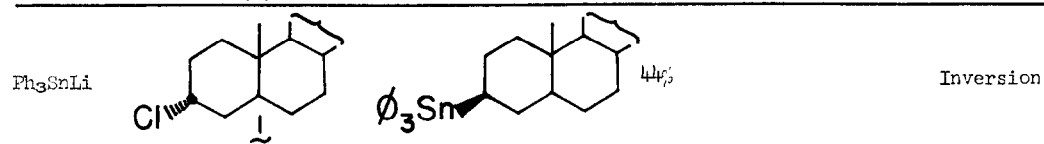
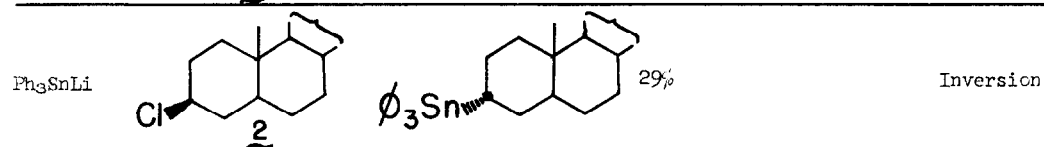
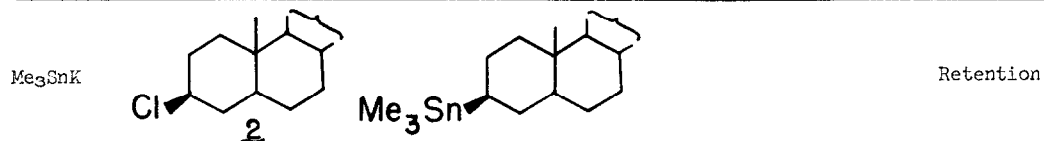
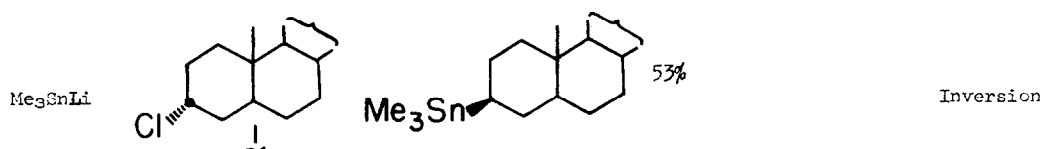
3- β -Triphenylsilylcholest-5-en ($C_{45}H_{60}Si$) aus Ph_3SiK und 4 erhalten. Es wurde durch Chromatographie an Silica-Gel gereinigt, Schmp. 144-147°; $[\alpha]_D^{28} - 5.1^\circ$ (Chlr.); $C_{ber.}$ 85.92, $C_{gef.}$ 85.64; $H_{ber.}$ 9.61, $H_{gef.}$ 9.12.

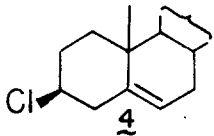
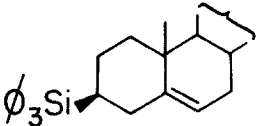
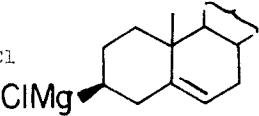
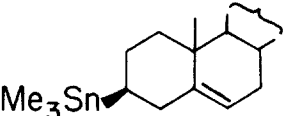
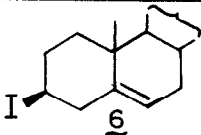
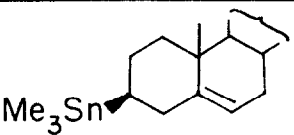
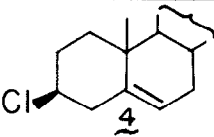
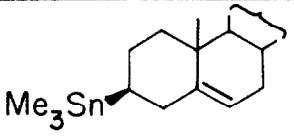
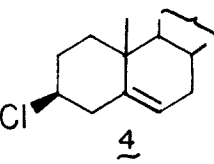
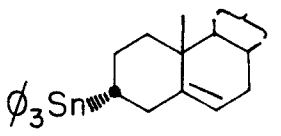
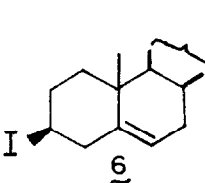
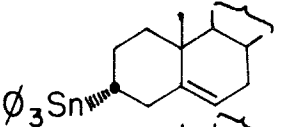
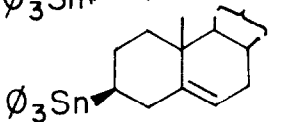
3- μ -Trimethylstannyl-5- α -cholestan ($C_{30}H_{56}Sn$) hergestellt aus Me_3SnCl und der Grignard Verbindung aus 2, Schmp. 175-179°; $[\alpha] 28.4^\circ - 33^\circ$; $C_{ber.}$ 67.29, $C_{gef.}$ 67.51; $H_{ber.}$ 10.54, $H_{gef.}$ 10.43.

3- μ -Trimethylstannylcholest-5-en ($C_{30}H_{54}Sn$) analog hergestellt aus der Grignard Verbindung von 4 und Me_3SnCl , Schmp. 164-165°, $[\alpha]_D^{28} - 2^\circ$ (Chlr.); $C_{ber.}$ 67.55, $C_{gef.}$ 67.69; $H_{ber.}$ 10.20, $H_{gef.}$ 9.98.

Diese Verbindung erweicht bei etwa 148° und verhält sich unter mikroskopischer Beobachtung wie eine flüssig-kristalline Substanz.

R ₃ MZ	STEROID	Tabelle		Stereochemie der Reaktion am C-3
		3- α -Oder 3- μ -Reaktionsproduct.	Ausbeute in %	
Ph_3SiLi			26%	Retention
Ph_3SiLi			7%	Inversion
Ph_3SiLi			3%	Retention
Me_3SnCl			37%	Retention
Me_3SnLi			11%	Retention



Ph ₃ SiK			19%	Retention
Me ₃ SnCl			35%	Retention
MegSnLi			29%	Retention
MegSnK			29%	Retention
Ph ₃ SnLi			18%	Inversion
Ph ₃ SnLi			10%	Inversion
			40%	Retention

Literatur-Verzeichnis

- 1) Ph.D. Thesis, Allan Doyle, University of Cincinnati 1963.
- 2) A. V. Doyle und Hans Zimmer, Tetrahedron Letters 21, 3011 (1960).