

nicht. Im festen Zustand sind die Diastereomeren (3a) und (3b) konfigurationsstabil. (3a) läßt sich durch längeres Erhitzen in Pentan in das schwerlösliche (3b) umwandeln; die Überführung von (3b) in das leichter lösliche (3a) gelingt nach Einstellung des Gleichgewichts $(3a) \rightleftharpoons (3b)$ durch Extraktion mit Pentan.

Arbeitsvorschrift:

Zu 3,75 g (6,4 mmol) (1)^[1] gibt man bei 0 °C eine aus 1 g (6,4 mmol) (-)-Menthol und Natrium im Überschuß bereitete Lösung von Na-Mentholat (2) in 30 ml N₂-gesättigtem Tetrahydrofuran. Das tiefrote Reaktionsgemisch wird eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Benzol extrahiert. Die rote Benzollösung wird über wasserfreies Na₂SO₄ filtriert und eingeengt. Nach Fällung mit Pentan extrahiert man den Niederschlag anschließend mit dem gleichen Lösungsmittel, bis das Eluat farblos abläuft. Dabei lösen sich 1,5 g (40%) rechtsdrehendes (3a), das sich aus der Pentanlösung teilweise racemisiert abscheidet. Der Extraktionsrückstand enthält 1,3 g (35%) linksdrehendes (3b), $[\alpha]_{578}^{25} = -450^\circ$ ($c = 0,1$ g/100 ml; Benzol). Setzt man dem – abhängig von den Bedingungen – mehr oder weniger stark rechtsdrehenden Extraktionsprodukt Pentan zu und filtriert so, daß das Filtrat in eine auf -50 °C gekühlte Vorlage tropft, so scheidet sich das reine (3a), $[\alpha]_{578}^{25} = +460^\circ$ ($c = 0,1$ g/100 ml Benzol), aus.

Eingegangen am 4. Februar 1969 [Z 966]

[*] Dr. H. Brunner
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

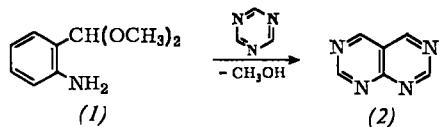
[1] H. Brunner, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Synthese des Pyrimido[4,5-d]pyrimidins

Von H. Bredereck, G. Simchen und M. Krämer [*]

Versuche, das wegen der Anellierung zweier π-Elektronen-defizit-Systeme theoretisch interessante Pyrimido[4,5-d]pyrimidin (2) oder dessen an C-2 substituierte Derivate aus 4-Amino-pyrimidin-5-carbaldehyd^[1,2] durch Konensation mit Form-, Acet-^[3] und Benzamidin^[3] sowie Formamidiniumacetat zu synthetisieren, blieben erfolglos, da das bei der Reaktion gebildete Wasser zur Ringöffnung führte.

Dagegen gelang erstmals die Darstellung von (2) durch direkte Umsetzung von 4-Amino-5-dimethoxymethyl-pyrimidin (1)^[2] mit s-Triazin.



(2) ist gegen Wasser sehr empfindlich. Die Struktur von (2) wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektren bewiesen. Die NMR-Signale [$\delta = 9,91$ (H² und H⁷), $\delta = 9,76$ (H⁴ und H⁷)] sind im Vergleich zu denen des Pyrimidins nach niedriger Feldstärke verschoben.

Pyrimido[4,5-d]pyrimidin (2)

2,5 g (15 mmol) 3-Amino-5-dimethoxymethyl-pyrimidin und 1,2 g (15 mmol) s-Triazin werden unter Feuchtigkeitsauschluß in einer Reibschale gut verrieben und unter hochge-

reinem Stickstoff 90 min auf 130 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Das entstandene Produkt wird bei 110 °C (Ölbadtemperatur) und 0,05 Torr sofort aus dem Reaktionsgemisch heraussublimiert. Ausbeute 0,8 g Rohprodukt, Fp = 90 bis 135 °C (Zers.), nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Benzol oder wasserfreiem Tetrahydrofuran Reinausbeute 0,3 g (15%) (2), Fp = 193 °C (Zers.).

Eingegangen am 7. März 1969 [Z 967]

[*] Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. G. Simchen und Apothekerin M. Krämer
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[1] H. Bredereck, G. Simchen u. H. Traut, Chem. Ber. 100, 3664 (1967).

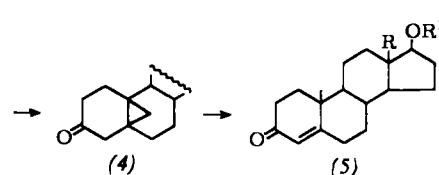
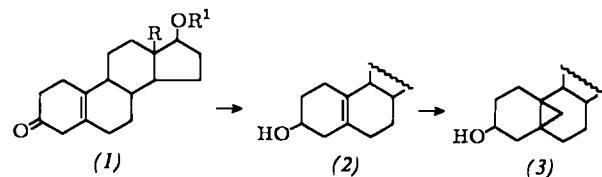
[2] M. Krämer, Dissertation, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.

[3] H. Traut, Dissertation, Universität Stuttgart 1966.

Synthese von Testosteronen aus Östrogenen^[1]

Von H. D. Berndt und R. Wiechert [*]

Die Entwicklung industriell verwertbarer Östronsynthesen^[2] weckte das Interesse an wirksamen Methoden zur Einführung einer angulären 10β-Methylgruppe in 19-Nor-Steroide. Trotz vieler Versuche^[3] fehlt bisher ein einfaches und ergiebiges Verfahren.



- (a), R = CH₃, R¹ = H
- (b), R = CH₃, R¹ = COCH₃
- (c), R = CH₃, R¹ = Tetrahydropyran-2-yl
- (d), R = C₂H₅, R¹ = H
- (e), R = C₂H₅, R¹ = COCH₃
- (f), R = C₂H₅, R¹ = Tetrahydropyran-2-yl

Verb.	Fp (°C) [11]	$[\alpha]_D^{25}$ (°) [11]	Verb.	Fp (°C) [11]	$[\alpha]_D^{25}$ (°) [11]
(1a) [12]	190–193	+195	(1d)	105–106	+164
(2a) [5a]	144–146	+108	(2d)	162–163	+ 88
(3a) [13]	150–151	+ 21	(3d)	121–123	+ 19
(4a) [4a]	145–146	+ 25	(4d)	170–172	+ 21
(5a)	153–154	+113	(5d) [14]	175–176	+111
(1b) [15]	139–140	+153	(1e)	144–146	+142
(2b)	115–116	+ 85	(2e)	103–104	+ 77
(3b)	148–149	+ 19	(3e)	130–131	+ 23
(4b) [16]	142–144	+ 12	(4e)	140–141	+ 15
(5b)	138–139	+100	(5e)	114–115	+ 97
(1c)	132–135	+ 98	(1f)	146–147	+ 60
(2c)	135–137	+100	(2f)	113–114	+ 45
(3c)	132–135	+ 2	(3f)	102–105	– 38
(4c)	121–127	+ 89	(4f)	100–101	– 50

Wir wählten den Weg (1) → (5) über 5,10-β-Methylensterioide (4)^[4]. Voraussetzung ist, 3-Oxo-5(10)-östrene (1), die aus Steroiden mit aromatischem A-Ring durch Birch-Reduktion und anschließende Enolätherspaltung leicht erhalten werden, stereospezifisch zu 3β-Hydroxy-5(10)-östrenen