

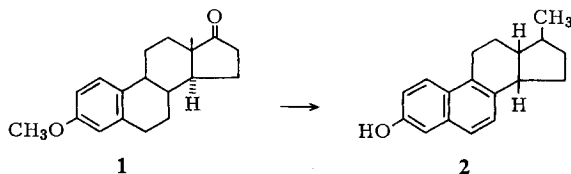
Jean-Claude Hilscher \*)

## Notiz über die Synthese eines naphthaloiden Gonanderivats

Aus dem Chemischen Entwicklungslabor der Schering AG, Berlin/Bergkamen

(Eingegangen am 5. April 1971)

Bei der Spaltung von 3-Methoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) (**1**) mit Pyridin-hydrochlorid trat bei Hoffsommer, Taub und Wendler<sup>1)</sup> 3-Hydroxy-17 $\beta$ -methyl-14 $\beta$ -gonapentaen-(1.3.5(10).6.8) (**2**) als Nebenprodukt auf.



Für diese Parallelreaktion wurde eine Wagner-Meerwein-Umlagerung mit folgender Dehydratisierung und Doppelbindungsverschiebung bei gleichzeitiger Racemisierung zu einem naphthaloiden AB-Ringsystem vorgeschlagen.

In einfacher Weise konnte **2** jetzt mit guter Ausbeute aus **1** mit Bromwasserstoffgas in Dimethylformamid dargestellt werden. Die Standardreaktionszeit betrug 6 Stdn. bei 130°. Zur Identifizierung wurde aus **2** das 3-*O*-Methyl-Derivat und daraus durch Selendehydrierung das 3-Methoxy-17 $\beta$ -methyl-gonaheptaen-(1.3.5(10).6.8.11.13) hergestellt. Die Konstanten und Spektren (UV) der reinen Probe von **2** und den aus **2** gebildeten Derivaten stimmen sehr gut mit den Literaturangaben<sup>1,2)</sup> überein.

Bei der Verwendung von 3-Methoxy-17.17-äthylendioxy-östratrien-(1.3.5(10)) als Ausgangsmaterial zur Herstellung von **2** mußte die Reaktionszeit auf 13 Stdn. verlängert werden.

Für die Bildung von **2** scheint die 3-Methoxy-Gruppe einen entscheidenden Einfluß zu haben. Bei Einsatz des 3-Tetrahydropyranyläthers wurden nur 5% **2** gebildet. Beim 3-Acetoxy-östratrien-(1.3.5(10))-on-(17) und Östron fand unter den Standardbedingungen keine Umsetzung zu **2** statt. Diese Befunde lassen sich nicht mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus<sup>1)</sup> erklären.

Den Herren Dr. G. A. Hoyer und Dr. G. Cleve danke ich für die Ausführung und Auswertung der Spektren.

\*) Schering AG, 1 Berlin 65, Müllerstraße 170–172.

1) R. D. Hoffsommer, D. Taub und N. L. Wendler, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **20**, 251 (1966).

2) M. M. Coombs, *J. chem. Soc. [London]* C **1966**, 963.

## Beschreibung der Versuche

*Racem. 3-Hydroxy-17 $\beta$ -methyl-14 $\beta$ -gonapentaen-(1.3.5(10).6.8)* (**2**): In eine Lösung von 10 g *3-Methoxy-östratrien-1.3.5(10)-on-(17)* (**1**) in 100 ccm Dimethylformamid wird bei 130° 6 Stdn. trockenes Bromwasserstoff-Gas eingeleitet. Nach Kühlung wird in Eiswasser gefällt, abgesaugt und neutral gewaschen. Ausb. 7.9 g (90%), Schmp. 118–126° (Lit.<sup>1)</sup>: 126–128°). Eine chromatographisch gereinigte Probe zeigte folgende Daten für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O (252.5): Schmp. 124–126°,  $[\alpha]_D^{20}$ : 0.0 ( $c = 1$  in CHCl<sub>3</sub>).

UV (Methanol): 227 nm ( $\epsilon$  63300), 257 (4060), 266 (5070), 267 (5380), 287 (3730), 325 (2060), 338 (2420).

MS: 252 (M), 237 (M – CH<sub>3</sub>), 235 (M – HO), 224 (M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 223 (M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 209 (M – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 195 (M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 181 (M – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 157, 144 (M – C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>–OH), 128, 115 (144 – CHO), 91, 77.

*3-Methoxy-17 $\beta$ -methyl-14 $\beta$ -gonapentaen-(1.3.5(10).6.8)*: Aus **2** mit *Dimethylsulfat*, Schmp. 70–74°.

*3-Methoxy-17 $\beta$ -methyl-gonaheptaen-(1.3.5(10).6.8.11.13)*: Aus vorstehender Verbindung mit *Selen*. Schmp. 149–150° (Lit.<sup>2</sup>): 149–150°).

UV (Methanol): 225 nm ( $\epsilon$  19200), 236 (22900), 262 (68600), 283 (15500), 291 (12700), 302 (8910), 326 (905), 342 (1710), 351 (811), 359 (1990).

[128/71]

© Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1971 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Telefon (06201) 3635, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 330. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. – (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. –

Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.