

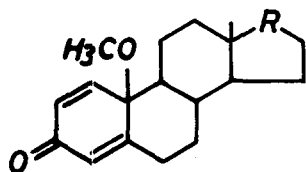
MECHANISMUS DER DIENON-PHENOL-UMLAGERUNG BIOCHEMISCH  
INTERESSANTER P-CHINOLE

Erich Hecker

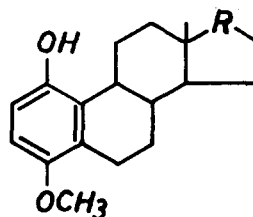
Max-Planck-Institut für Biochemie, München

(Received 25 February 1964)

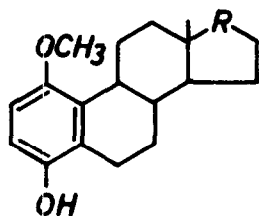
Durch enzymatische Oxydation der phenolischen Steroidhormone Östradiol-(17 $\beta$ ) und Östron in Anwesenheit von reduziertem Nikotinamid-adenin-dinukleotidphosphat (NADPH<sub>2</sub>) entsteht das 17 $\beta$ -Hydroxy- bzw. 17-Oxo-östra-p-chinol-(10 $\beta$ ) (1). Die Umlagerung dieser p-Chinole und ihrer Derivate in Trifluoracetanhydrid bei Raumtemperatur folgt den früher (2) angegebenen Regeln, wonach aus den p-Chinol-acetaten unter Wanderung der Acylgruppe die Monoacetate der entsprechenden 1,3-Dihydroxy- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratriene entstehen. Bei den freien p-Chinolen und ihren Äthern dagegen wandert vorzugsweise die Alkylgruppe unter Bildung von Hydrochinonabkömmlingen. Von besonderem theoretischem Interesse ist die Umlagerung der beiden Methyläther I und II (3), da sie zu jeweils 2 Hydrochinonderivaten vom Typus III bzw. IV führt. Dies ist verständlich, wenn die Umlagerung über ein spiranartiges Zwischenprodukt vom Typus V verläuft, bei dem die beiden Bindungen a und b gleichwertig sind. Durch Weiterwanderung der Bindung a entsteht das "normale" Umlagerungsprodukt III, durch Weiterwanderung von b das "anormale" Umlagerungsprodukt IV. Damit ist für



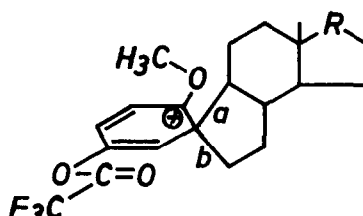
I R = C=O

II R = CHOCOCH<sub>3</sub>

III



IV



V

p-Chinole erstmals bewiesen, daß ihre Dienon-Phenol-Umlagerung über ein Spiran-Zwischenprodukt verläuft wie es für bityklische Derivate des 1,1-Dialkyl-cyclohexadienons-(4) von Woodward (4) postuliert und von Bloom (5) bewiesen wurde.

$\Delta^{1.4}$ -Androstadien-dion-(3.17) läßt sich mit Trifluoracetanhydrid bei Raumtemperatur ebenfalls quantitativ umlagern. Hier kann jedoch neben 1-Methyl-östron nur das "normale" 1-Hydroxy-4-methyl- $\Delta^{1.3.5(10)}$ -östratrienon-(17) und nicht die "anomale" 1-Methyl-4-hydroxy-Verbindung nachgewiesen werden.

#### Literatur

1. E.Hecker und S.M.A.D.Zayed, Hoppe-Seyler's Z.physiol.Chem. 325, 219 (1961); E.Hecker und F.Marks, Naturwissenschaften 50, 304 (1963)
2. E.Hecker und E.Meyer, Angew.Chem. 76, (1964), im Druck
3. E.Hecker und R.Lattrell, Liebigs Ann.Chem. 662, 48 (1963)
4. R.B.Woodward und T.Singh, J.Amer.chem.Soc. 72, 494 (1940)
5. S.M.Bloom, J.Amer.chem.Soc. 80, 6280 (1958)