

TOTALSYNTHESE DES A-NOR-2,3-DIAZA-STEROID-RINGSYSTEMS

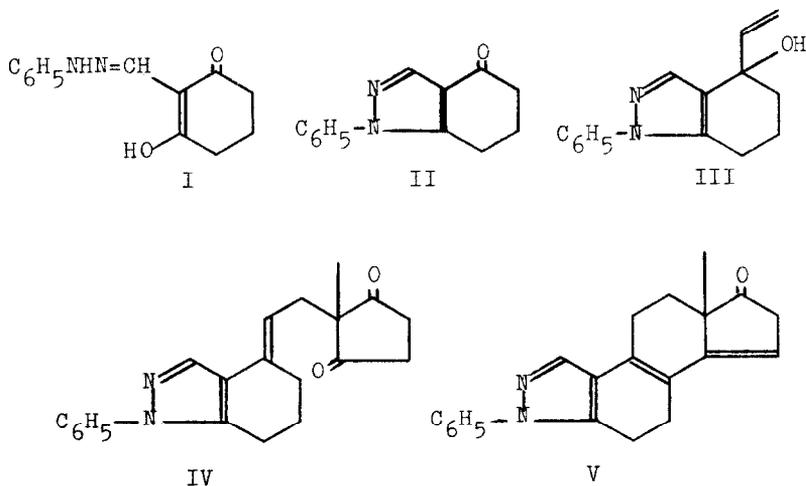
Gerhard Lehmann, Helmut Wehlan und Günter Hilgetag

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

(Received 7 November 1966)

Die ausgezeichnete pharmakologische Wirksamkeit N-arylsubstituierter Androstano[3,2-c]pyrazole ¹⁾ veranlaßte uns zur Synthese eines Azasteroid-Ringsystems, bei dem der Arylpyrazolring nicht an das Steroidgerüst ankondensiert ist, sondern den Ring A desselben bildet.

Durch Erhitzen von 1-Hydroxy-3-oxo-2-(phenylhydrazonomethyl)-cyclohexen (I), Schmp. 180°, auf 190-200° erhielten wir in Ausbeuten über 80 % 4-Oxo-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (II), Schmp. 140° (Phenylhydrazon: Schmp. 186-188°). Die Grignardierung des Indazolons II mit Vinylmagnesiumbromid verlief auffallend glatt und lieferte über 90 % 4-Hydroxy-4-vinyl-1-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol (III), Schmp. 142-143°. Durch Addition von 2-Methyl-cyclopentan-1,3-dion an III erhielten wir 70 % A-Nor-2,3-diaza-3-phenyl-8,14-seco-östra-1,5(10),9(11)-tetraen-14,17-dion (IV), Schmp. 119-120°.



Das 2-Methyl-cyclopentan-1,3-dion gewannen wir durch Umsetzung von Succinylchlorid mit Propionsäure ²⁾ oder 2-Buten-2-ol-acetat ³⁾ in Gegenwart von AlCl_3 .

Der Ringschluß der seco-Verbindung IV zum (\pm)-A-Nor-2,3-diaza-3-phenyl-östra-1,5(10),8,14-tetraen-17-on (V), Schmp. $170-172^\circ$ (Zers.), gelang durch Erhitzen in Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure. Die Reduktion des Ketons V mit Natriumborhydrid lieferte den entsprechenden 17 β -Alkohol, Schmp. $109-110^\circ$.

Literatur:

- 1) R. Hirschmann, P. Buchschacher, N.G. Steinberg, J.H. Fried, R. Ellis, G.J. Kent und M. Tishler, J.Amer.chem.Soc. **86**, 1520 (1964).
- 2) H. Schick und G. Lehmann, Angew.Chem. (im Druck).
- 3) H. Schick, G. Lehmann und G. Hilgetag, J.prakt.Chem. (im Druck).