

Synthese von 19-*Nor-B-homo*-Steroiden durch Lewis-Säure
vermittelte Reaktionen von 5,19-Cyclosteroiden

Molekularer Sauerstoff als ein Redox-Katalysator in
Photocycloadditionen

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

UNIVERSITÄT ZU KÖLN

vorgelegt von

Darius Paul Kranz

Aus Peiskretscham

Köln 2012

Berichterstatter:

Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Prof. Dr. A. Griesbeck

Tag der mündlichen Prüfung:

19.10.2012

(Darius Paul Kranz)

„Man muss das Unmögliche versuchen, um das Mögliche zu erreichen.“

(Hermann Hesse)

Für meine Familie

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die Lewis-Säure (BF₃-Et₂O) und Ac₂O vermittelte Fragmentierung von 3β-Acetoxy-5,19-cyclo-pregna-6,20-dion liefert das B-Homo-Steroid 3β,7-Diacetoxy-B-homo-pregna-5(10),6-dien-2-on. Unter den gleichen Bedingungen reagiert das Tricyclo[4.4.1.0]undecan-1-on, welches als Modellsystem synthetisiert wurde, nicht. Jedoch konnte die Kombination von Sn(OTf)₂ mit Ac₂O als ein besonders effektives Reagenz für Fragmentierungsreaktionen von Cyclopropylketonen identifiziert werden. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde eine neue BF₃-Et₂O vermittelte Reaktion von 3β-Acetoxy-5,19-cyclo-pregnan-6β-ol-20-on mit verschiedenen Nukleophilen entwickelt. Mit primären und sekundären Alkoholen wurden B-Homo-Steroide 3β-Acetoxy-B-homo-6α-β-alkoxy-pregna-5(10)-en-20-on erhalten, während die Reaktion mit Carbonsäuren selektiv 3β-Acetoxy-6β-(acyloxymethyl)-pregna-5(10)-en-20-on lieferte. In zweitem Teil dieser Arbeit wurden [2+2]-Photocycloadditionen von 3-(Alk-4-en-1-yl)-substituierten Cumarinen untersucht. Dabei wurde Sauerstoff als Redox-Katalysator identifiziert - bevorzugt in Kombination mit 3,5-Di-*t*butyl-4-hydroxy-toluol (BHT). Der postulierte Mechanismus wurde durch elektrochemische und Laser-Blitz-photolytische Messungen belegt.

ABSTRACT

The Lewis acid (BF₃-Et₂O) and Ac₂O assisted fragmentation of 3β-acetoxy-5,19-cyclo-pregna-6,20-dione leads to the formation of a B-homo-steroid (3β,7-Diacetoxy-B-homo-pregna-5(10),6-dien-2-one). However, the tricyclo[4.4.1.0]undecane-1-one, which was prepared as a model substrate, did not react under the reported conditions. By screening various Lewis acids, Sn(OTf)₂ in combination with Ac₂O was identified as a particularly efficient reagent for ring-opening reactions of cyclopropylketones. Furthermore, a new BF₃-Et₂O promoted reaction of 3β-acetoxy-5,19-cyclo-pregnan-6β-ol-20-one with different nucleophiles was developed. B-homo-steroids (3β-acetoxy-B-homo-6α-β-alkoxy-pregna-5(10)-en-20-ones) were obtained with primary and secondary alcohols, while the reaction with common carboxylic acids selectively afforded the corresponding 3β-acetoxy-6β-(acyloxymethyl)-pregna-5(10)-en-20-ones. In the second part of this work [2+2]-photocycloadditions of 3-(alk-4-en-1-yl)-substituted coumarins were examined. Thereby, oxygen was elaborated as a catalyst - preferentially in combination with the common antioxidant 3,5-di-*t*butyl-4-hydroxytoluene (BHT). The proposed mechanism was supported by transient absorption spectroscopy and electrochemical measurements.