

BOLETIN DEL INSTITUTO DE QUIMICA U. N. A. M.

REDACCION:

DR. ALBERTO SANDOVAL

Dirección: Torre de Ciencias, Piso 11, Ciudad Universitaria.

México 20, D. F.

Este boletín se publicó con la ayuda económica del Instituto Nacional de la Investigación Científica.

VOL. XIII

1961

Bol. inst. quim. univ. nal. autón. Méx. XIII. pág. 3-5 (1961).

CONTRACCION DEL ANILLO D EN LA MOLECULA ESTEROIDAL

J. L. Mateos y O. Chao

Contribución No. 127 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, 7 de agosto de 1961.

La contracción de los anillos A, B y C en la molécula esterooidal se ha descrito en los últimos años, pero la contracción del anillo D, para convertirlo en un anillo de cuatro carbonos no se ha reportado hasta la fecha. Creemos haber producido esta contracción, obteniendo, por lo tanto, el material inicial para una nueva clase de hormonas esteroidales.

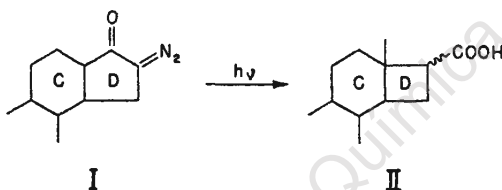
Cuando se trata la androstan-3- β -ol-17-ona con nitrito de isoamilo (1), se obtiene la α -ceto oxima con 90% de rendimiento. Tratando la sal sódica de la α -ceto oxima con hipoclorito de sodio e hidróxido de amonio a 70° (2), se obtiene un precipitado amarillo, con 79% de

rendimiento, cuyas propiedades físicas y análisis están de acuerdo con la estructura de la diazocetona I, p. f. 177-178°.

Anál. Calc.: C, 72.11; H, 8.92; O, 10.11; N, 8.85

Encontrado: C, 72.04; H, 8.95; O, 10.28; N, 8.93

El espectro en el infrarrojo muestra las bandas características de diazocetonas (3) en 2075, 1650 y 1324 cm^{-1} (nujol) y en el ultravioleta, bandas a 250 (4,139) y 297 $\text{m}\mu$ (3,592).



La diazocetona se irradió con una lámpara de mercurio Hanau S-700 en solución de tetrahidrofurano-agua (4:1), controlando la temperatura entre 10 y 15°. Se siguió la reacción, examinando la desaparición de la banda en el infrarrojo en 2075 cm^{-1} , usando celdas de polietileno (4). Al desaparecer la banda en 2075 cm^{-1} , la mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo el producto con éter. La fase etérea se extrajo con una solución de bicarbonato de sodio y al acidular la solución básica, se obtuvo un compuesto cristalino. Por recristalización de metanol-agua el producto mostró p. f. 199-201° (201-203° por sublimación). Rendimiento 37%.

Anál. Calc. para $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_3$: C, 74.47; H, 9.87; O, 15.66.

Encontrado: C, 74.21; H, 9.93; O, 15.83.

La determinación de peso molecular por el método de Rast muestra que el producto es un monómero.

El producto obtenido debe ser el ácido nor-D II, de acuerdo con la siguiente evidencia:

a) Sus propiedades químicas, p. ej., soluble en bicarbonato de sodio e insoluble en medio ácido.

b) Análisis y determinación de peso molecular.

c) En el infrarrojo muestra las bandas características en 2700 y 3200 cm^{-1} (bandas anchas debidas a asociación del grupo carboxilo) y 1690 cm^{-1} (carbonilo).

d) Se ha reportado previamente que la irradiación de diazocetonas produce contracción de los anillos para dar los ácidos carboxílicos (5). En sistemas similares, p. ej., en el alcanfor (6) y en derivados del hidrindano (7), se obtienen ácidos ciclobutancarboxílicos.

e) Con diazometano forma un éster, p. f. 132-133°, con las bandas características en el infrarrojo en 1725 y 1240 cm^{-1} (ancha) (cloroforno).

Anál. Calc. para $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3$: C, 74.96; H, 10.06; O, 14.98.

Encontrado: C, 75.18; H, 9.71; O, 14.94.

f) La posibilidad de que este producto sea un isómero olefínico se excluye, ya que no absorbe en el ultravioleta en la región de 190-300 $\text{m}\mu$. Además, el ácido se recupera después de someterlo a hidrogenación y ozonólisis y las pruebas con bromo y permanganato son negativas.

g) Por ozonólisis del producto obtenido al tratar el éster con bromuro de fenil magnesio y deshidratación con anhídrido acético, se obtiene la nor-D cetona, la cual muestra en el infrarrojo una banda en 1780 cm^{-1} , característica y única para una cetona en un anillo de cuatro miembros.

Los puntos de fusión no están corregidos, los espectros en el ultravioleta se determinaron en etanol al 95% en un espectrofotómetro Beckman DK-2 y en el infrarrojo, en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 21. Los microanálisis fueron determinados por el Dr. Franz Pascher en Bonn, Alemania.

BIBLIOGRAFIA

1. M. N. Huffman y M. H. Lott, *J. Biol. Chem.*, **207**, 431 (1954).
2. M. O. Forster, *J. Chem. Soc.*, **107**, 260 (1915).
3. P. Yates, B. L. Shapiro, N. Yoda y J. Fugger, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5756 (1957).
4. B. Arreguín, este Boletín, **XII**, 51 (1960).
5. *Preparative Organische Photochemie*, A. Schönberg. Springer Verlag, Berlín 1958, pp. 176-185.
6. L. Horner y E. Spietschka, *Ber.* **83**, 934 (1955).
7. M. P. Cava, R. L. Litle y D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2257 (1958).