

LA OXIDACION DEL BENZOATO DE PREGNENOLONA CON TETRAACETATO DE PLOMO *

O. Mancera.

Contribución del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En una publicación reciente, (1) Giral describe que la oxidación del benzoato de pregnenolona con tetraacetato de plomo lleva a la formación de un producto $C_{30}H_{35}O_5$, p. f. 175-176°, $[\alpha]_D + 161^\circ$ (cloroformo), al cual le asigna la fórmula de Δ^5 -pregnen-3 β , 21-diol-20-ona 3-benzoato 21-acetato.

Sin embargo, aplicando el cálculo de las diferencias de rotaciones moleculares, se encuentra un valor de + 628 para la contribución del grupo benzoilo en el producto de Giral (Tabla I), lo cual está en completo desacuerdo con los correspondientes valores que han sido cuidadosamente estudiados y tabulados por Barton (2).

Además, hace algún tiempo nosotros investigamos la oxidación del benzoato de pregnenolona con tetraacetato de plomo y obtuvimos, con un rendimiento de 39%, un producto $C_{30}H_{35}O_5$, p. f. 200-201°, $[\alpha]_D^{20} + 48.95^\circ$ (cloroformo), el cual fué plenamente identificado como Δ^5 -pregnen-3 β ,21-diol-20-ona 3-benzoato 21-acetato por comparación con un espécimen auténtico preparado por benzoilación de Δ^5 -pregnen-3 β ,21-diol 21-acetato. Las diferencias de rotaciones moleculares presentadas en la Tabla I están de acuerdo con los valores que eran de esperarse tomando en consideración los trabajos anteriores (2).

Hemos tratado de racionalizar los resultados obtenidos por Giral (1), pero no se puede llegar a ninguna conclusión satisfac-

* Traducido del *Journal of the American Chemical Society*, 72, 5752 (1950), con permiso de los editores.

toria acerca de la constitución de su producto, a no ser que se haga la suposición de que se trata de una mezcla cuya rotación fué determinada incorrectamente. *

T A B L A I

Sustancia	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Contribución del grupo benzoato a la rotación molecular.
Producto de Giral	+ 161	+ 770	+ 628
Δ^5 -Pregnen-3 β ,21-diol-20-ona			
3-benzoato 21-acetato	+ 49	+ 234	+ 92
Δ^5 -Pregnen-3 β ,21-diol-20-ona			
21-acetato	+ 38	+ 142	—

* Barton (ref.2) reporta + 81, \pm 16.

PARTE EXPERIMENTAL

Una solución hirviendo y vigorosamente agitada de 5 g. de benzoato de pregnenolona (p.f.192-193° $[\alpha]^{20}_D + 47.4$) en 75 cc. de ácido acético glacial, fué tratada durante un período de 1.5 horas con una mezcla de 5 g. de tetraacetato de plomo y 75 cc. de ácido acético glacial. Después de enfriar la solución, se diluyó con agua, y el precipitado formado (5.2 g) se filtró y se secó. Varias cristalizaciones de metanol-cloroformo dieron 1.25 g. (22%) de Δ^5 -pregnen-3 β ,21-diol-20-ona 3-benzoato 21-acetato puro.

Las aguas madres combinadas se refluaron durante 45 minutos con 175 cc. de alcohol, 0.53 g de clorhidrato de semicarbazida y 0.75 g. de acetato de sodio anhidro; ‡ se enfrió la so-

* Un error en la rotación del producto de Giral podría explicar sus resultados, puesto que algunos de los productos secundarios en nuestras oxidaciones con tetraacetato de plomo, mostraron puntos de fusión relativamente bien definidos en la cercanía de 170°, pero exhibieron $[\alpha]^{20}_D$ de cerca de + 47°.

‡ La oxidación con tetraacetato de plomo de varios ésteres de pregnenolona, ha demostrado que la cetona que queda sin reaccionar puede ser separada casi cuantitativamente del resto de la mezcla de la reacción por tratamiento con una cantidad limitada de semicarbazida. Los derivados 21-acetoxi correspondientes no forman la semicarbazona. (Comunicación privada de los Laboratorios de Investigación de Syntex, S. A.)

lución y se filtró el precipitado de la semicarbazona de benzoato de pregnenolona. El producto seco pesó 1.53 g. (27%), p f. 260-263°.

La solución alcohólica se evaporó a sequedad y el residuo se recrystalizó de metanol-cloroformo, obteniéndose 0.4 g. adicionales del 3-benzoato-21-acetato. Al cromatografiar las aguas madres en una columna con 80 g. de alúmina lavada con acetato de etilo, se obtuvieron otros 0.57 g. del mismo producto. La muestra analítica crystalizó de metanol-cloroformo en forma de agujas incoloras con p. f. 200-201° (Kofler), $[\alpha]^{20}_D +48.95$ (cloroformo), que fué idéntica en todos respectos a una muestra auténtica preparada por benzoilación de Δ^5 -pregnen-3 β ,21-diol-20-ona 21-acetato.

Anal. Calc. para $C_{30}H_{38}O_5$: C, 75.28; H, 8.00
Encontrado C, 74.96; H, 8.12

Agradecemos a Syntex, S. A., un generoso donativo de benzoato de pregnenolona y de 21-acetoxipregnenolona.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) GIRAL, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 1913 (1950).
- (2) BARTON, *J. Chem. Soc.* 813 (1945).