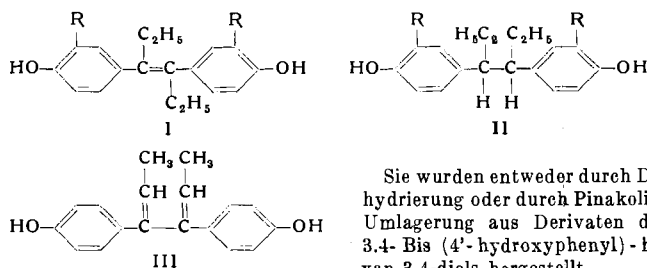


GDCh-Ortsverband Nordbayern

Am 30. Juni 1960 in Erlangen

E. KAISER, Chicago: *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der synthetischen Östrogene.*

Synthetische Östrogene werden neuerdings auch auf Gebieten angewendet, die nicht direkt mit ihren östrogenen Aktivitäten zusammenhängen: Förderung des Wachstums von Wiederkäuern, Veränderungen in der Konzentration der Plasmalipide, konzeptionshemmende Wirkung, Anti-Tumor-Effekte und in vitro zur Hemmung von Enzymen und des Zuckertransportes durch die Zellwände roter Blutkörperchen. Um zu zeigen, daß für diese Anwendungen die östrogene Aktivität nicht notwendig ist, wurden Verbindungen dargestellt, die den synthetischen Östrogenen nahe verwandt sind, aber nur eine schwache östrogene Wirkung besitzen. Dies sind vor allem 3,3'-substituierte Derivate des Diäthylstilböstrols (I), des Hexöstrols (II) und des Dienöstrols (III).



3,3'-Diallyldiäthylstilböstrol¹⁾ (I, R = C₃H₅) und 3,3'-Diallylhexöstrol¹⁾ (II, R = C₃H₅) erwiesen sich als die erfolgreichsten Substanzen für die Fütterung von Wiederkäuern. Gewichtszunahmen lagen bei Schafen um 20–30 %, bei Rindern um 20–25 % höher als bei unbehandelten Tieren. (I, R = C₃H₅) und (II, R = C₃H₅) besitzen aber weniger als 1 % der östrogenen Wirksamkeit des Diäthylstilböstrols. Da sie genau so wachstumsfördernd wirken wie die Östrogene, kann die östrogene Wirkung von Diäthylstilböstrol- und Hexöstrol-Derivaten für ihre wachstumsfördernde Aktivität nicht ausschlaggebend sein. Ebenso scheinen die plasmacholesterin-erniedrigende, die konzeptionshemmende und die den Zuckertransport hemmende Aktivität der synthetischen Östrogen-Derivate nicht mit ihrer östrogenen Wirksamkeit in Zusammenhang zu stehen. [VB 371]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 14. Juli 1960

W. ZEIL, Karlsruhe: *Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse in Acetylenen.*

Die Mikrowellenspektren von tert.-Butylacetylen und 1-Deutero-tert.-butylacetylen sowie tert.-Butylacetylenchlorid und Phenylacetylen wurden im K-Band-Bereich vermessen. Aus den Rotationsübergängen wurden folgende Rotationskonstanten bestimmt: tert.-Butylacetylen: 2683,2 MHz; 1-Deutero-tert.-butylacetylen: 2531,1 MHz; ³⁵Cl-tert.-Butylacetylenchlorid: 891,69 MHz; ³⁷Cl-tert.-Butylacetylenchlorid: 868,24 MHz; Phenylacetylen: A₀ = 5662, 86 MHz; B₀ = 1530,09 MHz; C₀ = 1204, 38 MHz.

Es errechnete sich für die tert.-Butylacetylene ein C—C-Abstand neben der Dreifachbindung von 1,47 Å und für das Phenylacetylen ein Abstand von 1,44 Å. Diese Abstände sind in guter Übereinstimmung mit den kovalenten Radien, wie sie von Brown bzw. Dewar angegeben wurden. Ein Hinweis auf einen Hyperkonjugationseffekt bzw. einen Konjugationseffekt in bezug auf den Bindungsabstand der Einfachbindung neben der Dreifachbindung konnte nicht gefunden werden.

Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an einer großen Reihe von Acetylen-Derivaten wurde der Elektronegativitätswert für das sp-hybridisierte C-Atom zu 3,1 bestimmt. Die Polarität der C—C-Einfachbindung neben der Acetylenbindung kann damit befriedigend erklärt werden. [VB 368]

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 12. Juli 1960

H. DANNENBERG, München: *Aromatische Kohlenwasserstoffe und Amine von Steroiden (Beziehungen zwischen Steroiden und krebserzeugenden Verbindungen).*

Die strukturellen Beziehungen zwischen Steroiden und krebserzeugenden Kohlenwasserstoffen sind durch die Klasse der 1:2-Cyclopentadieno-phenanthrene zu erweitern.

Δ²-3'-Methyl-1:2-cyclopentadieno-phenanthren und Δ¹-1'-Methyl-1:2-cyclopentadieno-phenanthren, die aus den entspre-

¹⁾ E. Kaiser u. J. J. Svarz, J. Amer. chem. Soc. 68, 636 [1947].

chenden Ketonen durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid erhalten werden können, wirken im Pinselungstest an der Maus beträchtlich krebserzeugend. Kohlenwasserstoffe dieses Typs entstehen bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Chloranil in siedendem Xylol. Der Grund für die krebserzeugende Wirksamkeit der 1:2-Cyclopentadieno-phenanthrene dürfte in der reaktionsfähigen Doppelbindung liegen, die in diesem Falle als K-Region zu bezeichnen wäre.

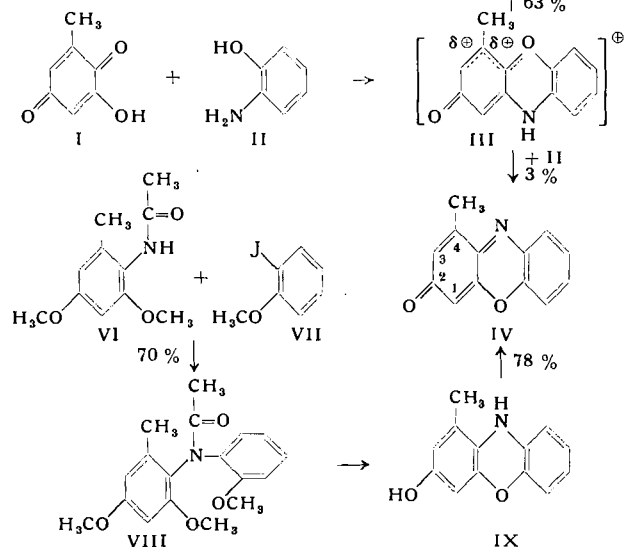
Zur Darstellung von Amino-Analogen natürlicher Östrogene und verwandter Verbindungen, die im Hinblick auf strukturelle Beziehungen zwischen gewissen künstlichen Östrogenen und krebserzeugenden aromatischen Aminen von Bedeutung sind, interessieren Ring A-benzoide Steroide. Man gelangt zu derartigen Verbindungen von Δ¹,³-3-Keto-dien- bzw. Δ¹,⁴,⁶-3-Keto-trien-steroiden aus durch Reduktion und anschließende Dienol-Benzol-Umlagerung. Analog der Dienon-Phenol-Umlagerung entstehen im ersten Falle 4-Methyl-, im letzten Falle 1-Methyl-Δ¹,³,⁵(10)-triensteroid. Aus der entsprechenden 4-Methyl-Verbindung läßt sich durch Nitrierung und Reduktion bzw. durch Acetylierung, Oximierung und Beckmannsche Umlagerung 3-Amino- bzw. 2-Amino-4-methyl-Δ¹,³,⁵(10)-östratrienol-(17β) darstellen. [VB 364]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 21. Juli 1960

H. MUSSO, Göttingen: *Synthese von Orcein- und Lackmusfarbstoffen.*

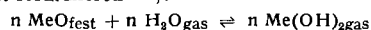
Modellversuche bei der Synthese des α-Hydroxy-orceins haben gezeigt, daß man einfache in 3-Stellung unsubstituierte Phenoxazone IV nach der Kehrmannschen Phenoxazonsynthese¹⁾ durch Kondensation von Hydroxy-benzochinonen I und o-Aminophenolen II nicht in guter Ausbeute darstellen kann, weil die Konkurrenzreaktion des Kations III zum Triphenioxazin (V) zur Hauptreaktion wird.



Daher wurde nach einer neuen Phenoxazonsynthese gesucht. Die Kondensation von Acetamino-orcein-dimethyläther (VI) und o-Jodanisol (VII) mit Kupferpulver in Nitrobenzol führt zum N-Acetyl-2,2',4-trimethoxy-6-methyl-diphenylamin (VIII). Erhitzen in Pyridiniumchlorid auf 230 °C für 2 h liefert 2-Hydroxy-4-methyl-phenoxazin (IX), das beim Aufarbeiten an der Luft mit guter Ausbeute in 4-Methyl-phenoxazon (IV) übergeht.

R. v. HAESLER, Göttingen: *Über die Reaktion einiger Oxyde mit Wasserdampf bei höheren Temperaturen.*

Aus der quantitativen Messung der erhöhten Flüchtigkeit einiger Oxyde in Gegenwart von Wasserdampf läßt sich folgendes Gleichgewicht formulieren²⁻⁵⁾:



¹⁾ F. Kehrman u. G. Barche, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3067 [1900]; A. Butenandt, E. Bickert u. W. Schäfer, Liebigs Ann. Chem. 632, 134, 143 [1960].

²⁾ J. Großweiner u. R. L. Seifert, J. Amer. chem. Soc. 74, 2701 [1952].

³⁾ O. Glemser u. H. G. Völz, Naturwissenschaften 43, 23 [1956].

⁴⁾ O. Glemser, H. G. Völz u. B. Meyer, Z. anorg. Chem. 292, 311 [1957].

⁵⁾ D. White, D. E. Mann, P. N. Walsh u. O. Sommer, J. chem. Physics 32, 488 [1960].