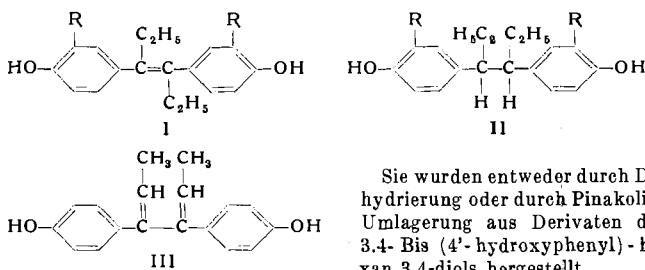


GDCh-Ortsverband Nordbayern

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 Wiederkäfern, Veränderungen in der Konzentration der Plasmalipoide, konzeptionshemmende Wirkung, Anti-Tumor-Effekte und in vitro zur Hemmung von Enzymen und des Zuckertransports durch die Zellenwände 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 Diäthylstilbostrols (I), des Hexöstrols (II) und des Dienöstrols (III).



3,3'-Diallyldiäthylstilbostrol¹⁾ (I, R = C₂H₅) und 3,3'-Diallylhexöstrol¹⁾ (II, R = C₃H₅) erwiesen sich als die erfolgreichsten Substanzen für die Fütterung von Wiederkäfern. Gewichtszunahmen lagen bei Schafen um 20–30%, bei Rindern um 20–25% höher als bei un behandelten Tieren. (I, R = C₂H₅) und (II, R = C₃H₅) besitzen aber weniger als 1% der östrogenen Wirksamkeit des Diäthylstilbostrols. Da sie genau so wachstumfördernd wirken wie die Östrogene, kann die östrogene Wirkung von Diäthylstilbostrol- und Hexöstrol-Derivaten für ihre wachstumfördernde Aktivität nicht ausschlaggebend sein. Ebenso scheinen die plasmacholesterinerniedrigende, die konzeptionshemmende und die den Zuckertransport hemmende Aktivität der synthetischen Östrogen-Derivate nicht mit ihrer östrogenen Wirksamkeit in Zusammenhang zu stehen. [VB 371]

Sie wurden entweder durch Dehydrierung oder durch Pinakolin-Umlagerung aus Derivaten des 3,4-Bis (4'-hydroxyphenyl)-hexan-3,4-diols hergestellt.

ehenden 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 Xylo. 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.

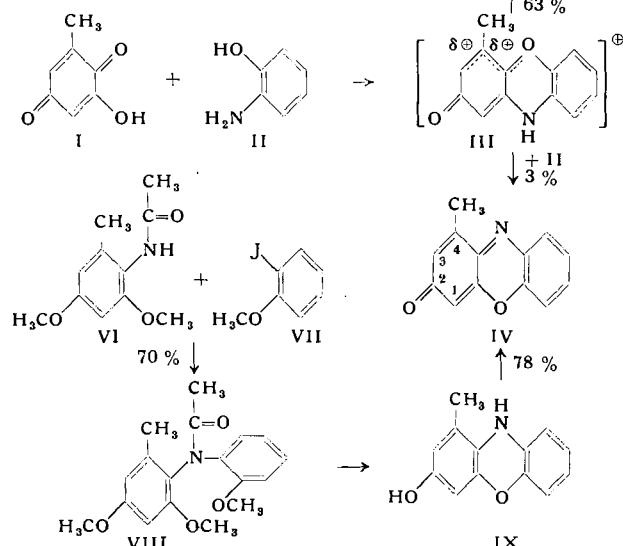
Zur Darstellung von Amino-Analogen natürlicher Östrogene und verwandter Verbindungen, die im Hinblick auf strukturelle Beziehungen zwischen gewissen künstlichen Östrogenen und krebserzeugenden aromatischen Aminen von Bedeutung sind, interessieren Ring A-benzoidre Steroide. Man gelangt zu dorartigen Verbindungen von Δ^{1,4}-3-Keto-dien- bzw. Δ^{1,4,6}-3-Keto-trien-steroide aus durch Reduktion und anschließende Dienol-Benzol-Umlagerung. Analog der Dienon-Phenol-Umlagerung entstehen im ersten Falle 4-Methyl-, im letzten Falle 1-Methyl-Δ^{1,3,5(10)}-trien-steroide. 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-Δ^{1,3,5(10)}-östratrienol-(17β) darstellen. [VB 364]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 21. Juli 1960

H. MUSSO, Göttingen: Synthese von Orcuin- 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 Triphendioxazin (V) zur Hauptreaktion wird.



Daher wurde nach einer neuen Phenoxazonsynthese gesucht. Die Kondensation von Acetamino-orcin-dimethyläther (VI) und o-Jordanisol (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. HAESELER, 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 formulieren^{2–5)}:

$$n \text{ MeOst} + n \text{ H}_2\text{Ogas} \rightleftharpoons n \text{ Me(OH)}_2\text{gas}$$

¹⁾ F. Kehrmann u. G. Barche, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 3067 [1900]; A. Butenandt, E. Biekert 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].

Chemische Gesellschaft Heidelberg

am 12. Juli 1960

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

Die strukturellen Beziehungen zwischen Steroiden und krebs erzeugenden 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].