Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 124 (1944)

Vereinsnachrichten: Sektion für Chemie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 31.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

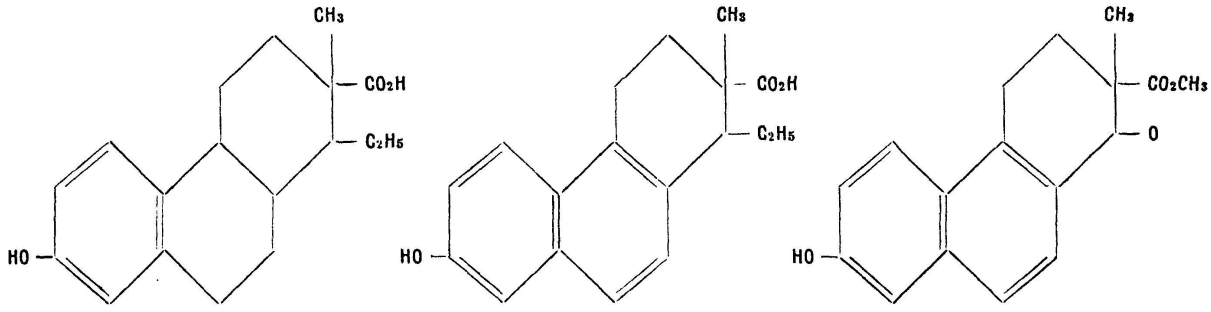
Sonntag, 3. September 1944

Vizepräsident: Prof. Dr. H. GOLDSTEIN (Lausanne)
Sekretär: Dr. Z. NITSCHMANN (Bern)

1. KARL MIESCHER (Basel). — *Konstitution und Totalsynthese hochwirksamer Abkömmlinge östrogener Hormone.*

Zur Überprüfung widersprechender Angaben früherer Autoren über die Wirksamkeit aus östrogenen Hormonen durch Kalischmelze gewonnener Carbonsäuren wurde der 5-Ring von Östron sowie Equilenin mit Hypojodit unter intermediärer Benzylierung der Phenolgruppe aufgespalten. Die gebildeten Dicarbonsäuren der Octa- bezw. Tetrahydrophenanthrenreihe (Marrianol-säure vom Smp. 217—218°, Bis-dehydromarrianol-säure vom Smp. 252—254° erwiesen sich im Östrustest (Ratte) als völlig unwirksam.

Dagegen führt die Kalischmelze von Östradiol oder Östron zu einer Monocarbonsäure vom Smp. 197—198,5° von hoher östrogener Wirkung. Sie erreicht subkutan mit 0,7—1 γ diejenige des Östrons, übertrifft sie aber oral mit 1,5 γ um etwa das 15fache. Nach der Konstitutionsaufklärung (Abbau zu 1-Äthyl-2-methyl-phenanthren) liegt die 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-octahydro-phenanthren-2-carbonsäure (Doisynolsäure) der Formel I vor. Analog leitet sich vom Equilenin eine Bisdehydro-doisynol-säure (II) ab.



I II III

Die Totalsynthese von II gelang aus dem Ketoester III (Bachmann) durch Umsetzung mit Äthyl-magnesiumbromid, Wasserabspaltung, Verseifung und Hydrierung. Es entstanden zwei Racemate: die Dehydro-

doisynolsäure vom Smp. 204—205° und die Iso-dehydro-doisynolsäure vom Smp. 235—238°. Nur die erstere ist wirksam. In wässeriger Lösung ihres Natriumsalzes verabreicht, übertrifft sie subkutan und besonders oral mit 0,1—0,15 γ (Ratte) alle bisher bekannten östrogenen Verbindungen. Auffällig ist eine beträchtliche Dauerwirkung. Möglicherweise bedient sich auch die Natur der hochwirksamen Doisynolsäuren als Hormone.

2. Leop. Ruzicka (Zürich). — *Zur Stereochemie des Veilchenalkohols und des Veilchenaldehyds.*

In Veilchenblüten und Veilchenblättern kommt ein Gemisch von Alkoholen und Aldehyden vor, unter denen das Nonadienol

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$$

und der entsprechende Aldehyd, die als Veilchenalkohol und Veilchenaldehyd bezeichnet wurden, geruchlich eine besondere Rolle spielen. Die beiden Verbindungen wurden auch synthetisch hergestellt [Helv. *17*, 1602 (1934)]. Damals ging man von einem synthetisch hergestellten Hexen-(3)-01-(1) aus. Später wiederholte Herr *H. Schinz* die Synthese mit natürlichem Hexenol aus japanischem Pfeffermünzöl. Das ausgehend von natürlichem Hexenol bereitete Nonadienol erwies sich aber von dem wie oben erwähnt früher hergestellten als verschieden (auf Grund von Schmelzpunkt und Mischprobe kristallisierter Derivate). Das aus natürlichem Hexenol bereitete Nonadienol stimmte dagegen in seinen Eigenschaften weitgehend überein mit dem aus Veilchenblättern isolierten Präparat. Auf Grund dieses Sachverhaltes musste sich also das synthetische Nonadienol aus künstlichem Hexenol von dem natürlichen Nonadienol durch cis, trans-Isomerie an der von der Hydroxylgruppe weiter entfernten Doppelbindung unterscheiden. Für natürliches Hexenol war von S. Takei trans- und von M. Stoll cis-Konfiguration vorgeschlagen. Eine Entscheidung konnte getroffen werden durch Vergleich der Raman-Spektra, die durch Herrn *B. P. Susz* in Genf ermittelt worden sind. Darnach ist das natürliche Hexenol die cis-Verbindung. Da für die zum Hydroxyl α, β-ständige Doppelbindung des Nonadienols auf Grund der synthetischen Operation trans-Konfiguration folgt, so kommt dem natürlichen sowie dem aus natürlichem Hexenol synthetisch hergestellten Nonadienol cis, trans-Konfiguration und dem aus synthetischem Hexenol bereiteten stereoisomeren Nonadienol trans,-trans-Konfiguration zu. Die experimentellen Einzelheiten sind aus dem nächsten Hefte der Helvetica Chimica Acta zu entnehmen [1].

Es haben noch gesprochen : K. Huber, Bern; E. Jaag, Biel.

---

[1] Vgl. dort Vol. XXVII, 1561 (1944).