



Doctoral Thesis

Stereochemische Untersuchungen an Oxyden der Steroid-Reihe

Author(s):

Kuhn, Hans Heinrich

Publication Date:

1954

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000089817> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2231

STEREOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN OXYDEN DER STEROID - REIHE

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Hans Heinrich Kuhn

dipl. Ingenieur-Chemiker von Nesslau (St. Gallen)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka
Korreferent: Herr P- D. Dr. H. Heusser

1954

OFFSET & PHOTODRUCK: BERTSCHI, SAFENWIL

Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der sterische Verlauf der Oxydation von Epi-cholesterin mit Persäure untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die räumliche Lage der Alkohol-Gruppe am Kohlenstoff-Atom 3 keinen Einfluss auf diese Reaktion ausübt. Wie bei der Oxydation von Cholesterin entstand ein Gemisch der beiden möglichen epimeren Oxyde.

Die Konfiguration der beiden 3α -Oxy- 5α , 6α - und 3α -Oxy- 5β , 6β -oxido-cholestane wurde durch Hydrierung bewiesen. Die bei dieser Reaktion erhaltenen, teilweise noch unbekanntenen Dirole wiesen immer polare Konfiguration der aus der Aufspaltung der Oxido-Brücke entstandenen Oxy-Gruppe auf. Die hydrolytische Aufspaltung der beiden Oxyde führte zu demselben, noch unbekanntenen 3α , 5α , 6β -Trioxy-cholestan. Auch hier erfolgte die Aufspaltung unter Ausbildung eines trans-Glycols mit bis-polarer Konfiguration.

Um für die Gesetzmässigkeiten über den sterischen Verlauf der Aufspaltung von Steroid-epoxyden weiteres Material zu sammeln, wurde die Hydrolyse verschiedener Oxido-cholestane im zweiten Teil der Arbeit näher untersucht. Die Aufspaltung der 2α , 3α - und 2β , 3β -Oxido-cholestane mit Eisessig und die Oxydation zu den Acetoxy-cholestanonen wird beschrieben. Die Entstehung von Hydrolysenprodukten mit bis-polarer Konfiguration wird am Beispiel der Aufspaltung von 2α , 3α - und 3α , 4α -Oxido-cholestan mit Bromwasserstoffsäure durch den Konstitutionsbeweis der entstandenen Bromhydrine bewiesen.

Im dritten Teil dieser Arbeit wird über die Synthese des $2,17$ - und $4,17$ -Diketo-androstan berichtet. Sie ging vom 3β -Oxy-androstan- 17 -on aus und führte über das Gemisch der Δ^2 - und Δ^3 -ungesättigten Ketone zu den Oxyden dieser Verbindungen, aus welchen die beiden Ketone leicht zugänglich waren. Da die Wasserabspaltung aus der Stellung 3 im Steroid-Gerüst sich als Schlüsselreaktion für diese Synthese erwies, wurde dieselbe näher untersucht.