



Doctoral Thesis

## Synthetische Versuche in der Reihe der Nebennierensteroide und verwandter Stoffe

**Author(s):**

Hegner, Paul

**Publication Date:**

1943

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000294191> →

**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](#).

# Synthetische Versuche in der Reihe der Nebennierensteroide und verwandter Stoffe

---

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich  
zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

## Promotionsarbeit

vorgelegt von  
**PAUL HEGNER**  
aus Lachen (Schwyz)

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka  
Korreferent: Herr Prof. Dr. Pl. A. Plattner

BASEL  
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.  
1943

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

Im I. Teil wird eine Methode zur Herstellung von Pregnan-Derivaten mit Oxy-aceton-Gruppierung an Ring D beschrieben, die stereisch der 17-( $\beta$ )-Oxy-Reihe angehören.

Aus Pregnen-(5)-diol-(3  $\beta$ , 21)-on-(20) oder seinen Acetaten wurden mit Methyl-magnesium-bromid die zwei raumisomeren 20-Methylpregnen-(5)-triol-(3  $\beta$ , 20, 21) erhalten. Durch Acetylierung, Hydrierung und Wasserabspaltung mit Phosphoroxychlorid erhielt man das 20-Methyl-allo-pregnen-(17)-diol-(3  $\beta$ , 21)-diacetat und daraus durch Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd und anschliessende Oxydation mit Perjodsäure das gesuchte Allo-pregnan-diol-(3  $\beta$ , 17  $\beta$ )-on-(20) (Substanz L). Auf analogem Wege liess sich auch das Pregnen-(5)-diol-(3  $\beta$ , 17  $\beta$ )-on-(20) herstellen, das durch Oxydation in schlechter Ausbeute in das 17  $\beta$ -Oxy-progesteron übergeführt werden konnte. Die Dehydrierung der sekundären OH-Gruppe am C-Atom 3 unter Verschiebung der Doppelbindung verlief hier nicht eindeutig, da je nach den angewandten Bedingungen mehr oder weniger weitgehend unter gleichzeitiger Ringerweiterung das 17a-Methyl-D-homo-androstan-(4)-ol-(17a)-dion-(3,17) entstand.

Im II. Teil wurde aus Pregnen-(4)-ol-(12  $\beta$ )-dion-(3,20) (= 12-Oxyprogesteron) durch Benzoylierung und thermische Zersetzung Benzoesäure abgespalten, wobei sich das Pregnadien-(4,11)-dion-(3,20) (= 11-Dehydroprogesteron) bildete, das physiologisch stark progesteronartig wirksam ist.

Der III. Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese des 11-Ketoprogesteron. Hierzu ist eine vor kurzem aufgefundene, noch nicht publizierte Methode verwendet worden, die es gestattet, in das Pregnangerüst am C-Atom 11 eine Keto- oder Oxy-Gruppe einzuführen. Aus dem Pregnanol-(12  $\beta$ )-dion-(3,20) erhielt man durch Benzoylierung und thermische Zersetzung das Pregnen-(11)-dion-(3,20). Bei der Behandlung dieser 11—12 ungesättigten Substanz mit unterbromiger Säure entstand zur Hauptsache 12-Brom-pregnanol-(11)-dion-(3,20), aus welchem durch Chromsäureoxydation und nachheriger Entbromung mit Zink das Pregnantrion-(3,11,20) erhalten wurde. Über das 4-Brom-pregnantrion-(3,11,20) und anschliessende Verkohung mit Pyridin gelangte man zum 11-Ketoprogesteron.