

Section de chimie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **137 (1957)**

PDF erstellt am: **05.08.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

4. Section de chimie

Séance de la Société suisse de chimie

Dimanche le 22 septembre 1957

Président: Prof. Dr. A. GUYER (Zürich)

Secrétaire: Prof. Dr. A. BIELER (Zürich)

1. M. BELLENGHI und E. TESTA (Milano). – *Untersuchungen im Felde von Vitamin B6. A.: Darstellung des 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxy-methyl-5-oxymethylpyridins*¹.

2. M. BELLENGHI und E. TESTA (Milano). – *Untersuchungen im Felde von Vitamin B6. B.: Eine Synthese von Pyridoxamin*¹.

3. H. HOPFF und B. MÜHLETHALER (Zürich). – *Zur Kenntnis der N-Vinylimide*¹.

4. H. HOPFF und H. HOFFMANN (Zürich). – *Epoxyde aus Dien-Addukten*¹.

5. M. BRENNER und P. QUITT (Basel). – *Eine Variante der Aminoacyl-Einlagerungsreaktion*¹.

6. R. JAUNIN et R. HOLL (Lausanne). – *Sur un nouveau mode d'obtention de substances macrocycliques*¹.

7. J. MONNIN (Neuchâtel). – *Recherches sur quelques éno-lacétates et éno-léthers d'esters pyruviques*¹.

8. E. C. GROB (Bern). – *Über die Biosynthese der Carotinoide.*

Frühere Versuche haben gezeigt, daß der Schimmelpilz *Mucor hiemalis* in der Lage ist, β -Carotin aus Acetat aufzubauen². Mit Hilfe von ¹⁴C-markierter Essigsäure konnten die Positionen, welche die Methyl-C und die Carboxyl-C der Essigsäure im β -Carotin-Molekül einnehmen, be-

¹ Erscheinen in der «Chimia».

² E. C. Grob, G. G. Poretti, A. v. Muralt und W. H. Schopfer; *Exper.* 7, 218 (1951).

stimmt werden¹. Die Art der Verteilung der Essigsäure-C-Atome im β -Carotin ließ auf die Bildung einer C₅-Vorstufe von Isoprenstruktur aus Essigsäure schließen, wobei die Methylcrotonsäure in Betracht gezogen wurde².

1956 haben amerikanische Forscher³ einen acetatsparenden Faktor isoliert und ihn als β -Hydroxy- β -Methyl- δ -Valerolaktone identifiziert⁴. Die letztgenannte Verbindung ist als mögliche Vorstufe in der Biosynthese des Squalens bzw. des Cholesterins betrachtet worden⁵. Seither durchgeführte Experimente haben dies bestätigt⁶.

Da das Squalen (Vorstufe des Cholesterins) biosynthetisch aus Essigsäure gebildet werden kann und eine analoge Verteilung der Essigsäure C-Atome aufweist wie das biosynthetische β -Carotin, ist ein ähnlicher Aufbaumechanismus der beiden Verbindungen wahrscheinlich.

Es war deshalb interessant, festzustellen, ob das β -Hydroxy- β -Methyl- δ -Valerolaktone bzw. seine entsprechende Säure γ,γ -Dihydroxy- β -Methylvaleriansäure nicht auch von *Mucor hiemalis* als Vorstufe zur Carotinbildung verwertet werden kann.

Die bisher durchgeführten Experimente haben diese Annahme bestätigt. Wird dem Organismus in Stellung 2 mit ¹⁴C markiertes Valerolaktone dargeboten, so erhält man ein stark radioaktives β -Carotin. Durch Abbauprobieren des radioaktiven β -Carotins konnte gezeigt werden, daß die α -ständigen C-Atome der β,γ -Dihydroxy- β -Methylvaleriansäure nicht in den seitenständigen Methylgruppen anzutreffen sind, so daß die Kondensation der Säuremoleküle wahrscheinlich zwischen dem β -ständigen OH des einen mit der α -Stelle des andern Moleküls stattfindet.

(Autorreferat)

9. O. ISLER, H. GUTMANN, G. RYSER, P. ZELLER, B. PELLMONT
(Basel). — *Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung.*

Durch Kondensation von Propargylbromid mit aliphatischen und cycloaliphatischen Ketonen haben wir etwa dreißig tertiäre Propargylcarbinole dargestellt und sie am Kaninchen auf ihre hypnotische Wirksamkeit geprüft. Dabei erwiesen sich nur Carbinole mit einem Molekulargewicht zwischen 110 und 200 als gut wirksam. Die aus Halogenketonen gewonnenen Carbinole waren den entsprechenden halogenfreien mindestens ebenbürtig, z. T. jedoch deutlich überlegen.

¹ E. C. Grob und R. Bütler; *Helv. Chim. Acta* 39, 1975 (1956).

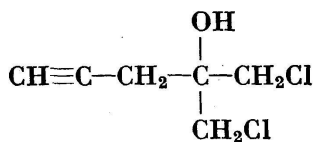
² E. C. Grob; *Chimia* 10, 73 (1956).

³ L. D. Wright, E. L. Cresson, H. R. Skreggs, G. D. E. MacRae, C. H. Hoffman, D. E. Wolf und K. Folkers; *J. amer. chem. Soc.* 78, 5273 (1956).

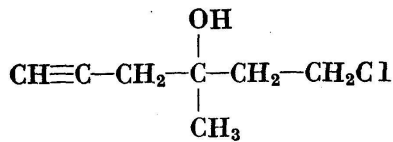
⁴ D. E. Wolf, C. H. Hoffman, P. E. Aldrich, H. R. Skreggs, L. D. Wright und K. Folkers; *J. amer. chem. Soc.* 78, 4499 (1956).

⁵ P. A. Tavormina, M. H. Gibbs und J. W. Huff; *J. amer. chem. Soc.* 78, 4498 (1956); *id.* *J. amer. chem. Soc.* 78, 6210 (1956).

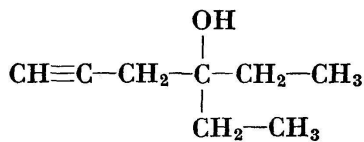
⁶ J. W. Cornforth, H. R. Cornforth und G. Popjak; *Biochem. J.*, 10p (1957). F. Daturi, S. Gurin, J. L. Rabinowitz; *J. amer. chem. Soc.* 79, 2650 (1957). B. H. Amden, H. Rilling, K. Bloch; *J. amer. chem. Soc.* 79, 2646 (1957). O. Isler et al.; *Chimia* 11 (1957).



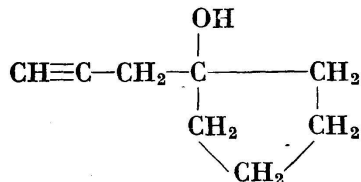
I



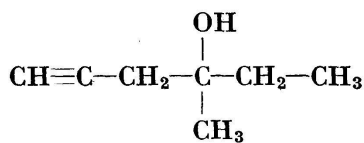
II



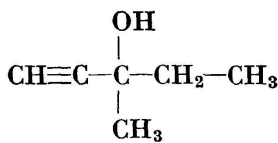
III



IV



V

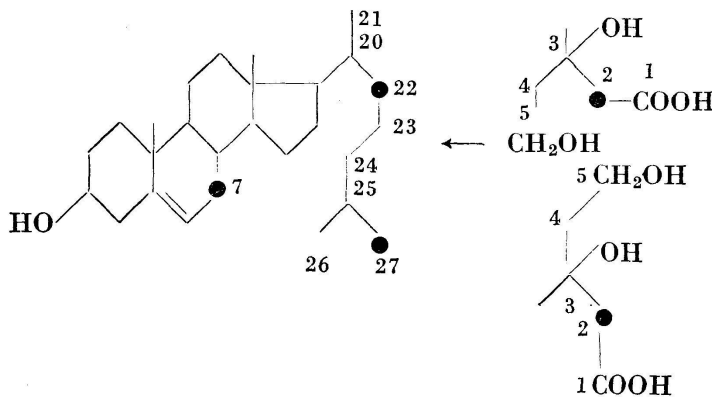


VI

An der Spitze steht das 1-Chlor-2-chlormethyl-pent-4-in-2-ol (I), gefolgt vom 1-Chlor-3-methyl-hex-5-in-3-ol (II), die beide das bekannte Methylparafynol (3-Methyl-pent-1-in-3-ol, VI) an Wirksamkeit wesentlich übertreffen. Etwas weniger ausgeprägt ist diese Überlegenheit beim 3-Äthyl-hex-5-in-3-ol (III), beim 1-Propargyl-cyclopentanol (IV) und beim 3-Methyl-hex-5-in-3-ol (V).

10. O. ISLER, R. RÜEGG, J. WÜRSCH, K. F. GEY und A. PLETSCHER (Basel). — *Zur Biosynthese des Cholesterins aus β -Hydroxy- β -methyl- δ -valerolacton.*

Es wurden 13 Verbindungen mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen hergestellt und auf ihre Fähigkeit geprüft, die Cholesterinbiosynthese aus Acetat mit Leberhomogenat zu vermindern. Die am stärksten wirksame Verbindung, die β,δ -Dihydroxy- β -methyl-valeriansäure bzw. das β -Hydroxy- β -methyl- δ -valerolacton wurde in α -Stellung zur Carboxyl-



gruppe mit ^{14}C markiert. In dem daraus mit Leberhomogenat biosynthetisch hergestellten Cholesterin wurde durch Abbau der Seitenkette und Isolierung des Kohlenstoffatoms 7 festgestellt, daß sich die markierten Kohlenstoffatome in den untersuchten Teilen des Cholesterinmoleküls in den Stellungen 7, 22 und 26 bzw. 27 befinden.

Die «Kopf-zu-Schwanz»-Verknüpfung von Isoprenresten kommt somit dadurch zustande, daß zwischen dem Kohlenstoffatom 5 eines Moleküls β,δ -Dihydroxy- β -methyl-valeriansäure und dem Kohlenstoffatom 2 eines weiteren Moleküls eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung gebildet wird [vgl. O. Isler, R. Rüegg, J. Würsch, K. F. Gey und A. Pletscher, *Chimia* 11, 167 (1957)].