Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 142 (1962)

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: 13.07.2025

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

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag, 8. September 1962

Präsident: Prof. Dr. E. GIOVANNINI (Fribourg)

Hauptvortrag

Prof. Dr. F. BOHLMANN (Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg). – *Natürlich vorkommende Acetylenverbindungen*[1].

Gruppe A

1. E. SCHÄTZLE, M. THÜRKAUF, M. ROTTENBERG (Wimmis). – *Zum Mechanismus der Chymotrypsin-Wirkung: Reaktivitäts- und Strukturprobleme bei N-Acylaminosäuren.*

2. C.H. EUGSTER (Zürich). – *Neue Kondensationsreaktionen mit Isoxazolen.*

3. K. SCHAFFNER, C. LEHMANN, H. WEHRLI, O. JEGER (Zürich). – *Photochemische Umwandlungen von α-Keto-oxyden.*

4. R. SCHWYZER, A. COSTOPANAGIOTIS, P. SIEBER (Zürich und Basel). – *Neue Synthesen von Hormonen des Hypophysenvorderlappens.*

5. E. GIOVANNINI, F. FARKAS, J. ROSALES (Fribourg). – *De la constitution de quelques dérivés du 2-méthyl-indoxyle.*[2]

En vue d'obtenir la 2-méthyl-3-hydroxy-indoline et son dérivé N-méthylé[3] nous avons essayé de synthétiser le 2-méthyl-indoxyle et le 1,2-diméthyl-indoxyle, qui, par réduction, auraient pu nous donner les produits désirés.

Dans les essais de synthèse du 2-méthyl-indoxyle, soit par réduction de l'o-nitrobenzoyl-acétyle, soit par fusion alcaline, selon Heumann, de l'N-[o-carboxyphényl]-alanine, nous avons obtenu, au lieu du produit escompté, une substance bien cristallisée (p. f. 174°), dont l'analyse et la détermination du p. mol. fournissent des résultats s'accordant bien avec la formule I (formation probable à partir du 2-méthyl-indoxyle, intermé-

[1] Erscheint in «Chimica».

[2] Une communication complète paraîtra prochainement dans les Helv. chim. acta.

[3] V. travaux précédents: E. Giovannini und Th. Lorenz, Helv. *41*, 113 (1958) et préc.

diaire, par oxidodimérisation, analogiquement à la formation de l'indigo à partir de l'indoxyle).

Par condensation de Dieckmann sur le diester de l'N-[o-carboxyphényl]-alanine O. Neunhoeffer et G. Lehmann[1] ont obtenu récemment un produit auquel ils attribuent la constitution de la 2-méthyl-indolone (II) (malgré le résultat de la détermination du p.mol. qui indique une valeur à peu près double de celle calculée d'après la formule II et qu'ils expliquent par une dimérisation non mieux spécifiée).

Le produit décrit par N. et L. montrait d'évidentes ressemblances avec celui que nous avons décrit ci-dessus; nous avons alors refait la synthèse du produit de N. et L. et avons pu constater sa parfaite identité (p. f., p. f. mixte, spectre UV) avec le nôtre.

Afin de trancher entre les formules I et II pour ce produit nous avons comparé son spectre UV avec celui du 2,2-diméthyl-indoxyle (III): leur parfaite analogie parle nettement en faveur de la formule I; le produit décrit par N. et L. ne serait donc pas la 2-méthyl-indolone. En complément de preuve nous avons voulu appliquer la synthèse de N. et L. au dérivé N-méthylé, pour lequel la formation d'une indolone est exclue. Mais nous n'avons pas obtenu non plus le dérivé N,N'-diméthylé de I, probablement difficile à préparer à cause de l'empêchement stérique tel qu'on peut le constater sur des modèles à calottes de Stuart-Briegleb; à sa place il se forme un produit bien cristallisé, p. f. 151°, dont l'analyse et la détermination du p.mol. donnent des résultats en accord excellent avec la formule brute $C_{10}H_{11}NO_2$ (il n'y a donc pas eu d'oxydodimérisation). La constitution apparemment assez étrange de ce produit a pu être établie, mais nécessite encore de quelques confirmations et fera donc l'objet d'une prochaine communication.

6. R.O. Studer (Basel). – *Eine neue Synthese von Arginin-Vasopressin.*

7. H. Mayer, P. Schudel, R. Rüegg, O. Isler (Basel). – *Über eine neue Vitamin-E-Synthese.*

Vitamin E (α-Tocopherol) besitzt drei voneinander verschiedene Asymmetriezentren an C-2, C-4′ und C-8′. Acht Stereoisomere sind somit theoretisch möglich. Die bekannten Synthesen von α-Tocopherol liefern stets ein an C-2 racemisches Produkt.

Es wurde eine neue Synthese beschrieben, die es gestattet, die Konfiguration an C-2 selektiv festzulegen und bestimmte Stereoisomere des α-Tocopherols in reiner Form darzustellen.

2-Carboxyäthinyl-6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman wurde über die diastereomeren Chininsalze in optische Antipoden gespalten

[1] O. Neunhoeffer und G. Lehmann, Ber.dtsch. chem. Ges. *94*, 2960 (1961).

und diese unter Erhalt der Konfiguration an C-2 in die zwei enantiomeren 2-Formyl-6-acetoxy-2,5,7,8-tetramethylchromane (I) übergeführt.

Beide Enantiomeren reagieren mit totalracemischem bzw. (3 R, 7 R)-Hexahydrofarnesylphosphoniumbromid (aus natürlichem Phytol) unter den Bedingungen der Wittig-Reaktion mit nachfolgender Hydrierung und Hydrolyse zu

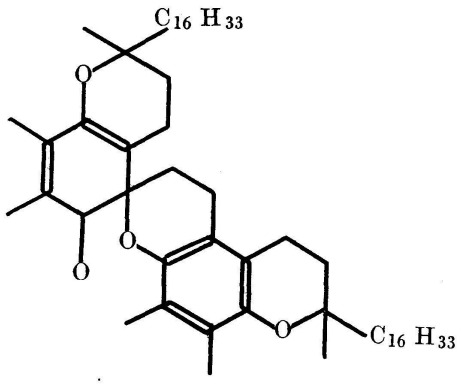
1. (2 (+), 4'RS, 8'RS) –,
2. (2 (—), 4'RS, 8'RS) – bzw.
3. (2 (+), 4'R, 8'R) –,
4. (2 (—), 4'R, 8'R) – α – Tocopherol.

Die $K_3Fe(CN)_6$-Oxydationsprodukte und *p*-Phenylazobenzoate der verschiedenen Tocopherole wurden beschrieben und die Rotationsdispersion von (I) und verwandten Verbindungen untersucht.

8. P. Schudel, H. Mayer, R. Rüegg, O. Isler (Basel). – *Umformungen von α-Tocopherol.*

Es wurde die Herstellung von α-Tocopherol mit unnatürlicher Konfiguration am C-2, ausgehend von natürlichem d-α-Tocopherol über die Zwischenstufen α-Tocopherylchinon und α-Tocopherylhydrochinon, beschrieben. Es konnte bewiesen werden, daß die Oxydation von α-Tocopherol zu α-Tocopherylchinon mit wässeriger Ferrichloridlösung unter Erhalt der Konfiguration am C-2 verläuft und die Umkehr der Konfiguration bei der sauren Zyklisierung von α-Tocopherylhydrochinon zu α-Tocopherol stattfinden muß.

Die Bestimmung der Konfiguration am C-2 geschah unter anderem mit der spezifischen Drehung des Kaliumferricyanid-Oxydationsproduktes von α-Tocopherol, welches, wie unsere Untersuchungen zeigten, zur Hauptsache das Keton I enthält, dessen Struktur im Einklang steht mit verschiedenen besprochenen Umsetzungen und Abbauversuchen.



I

9. K. NAGARAJAN (Zürich). – *Rearrangements in the Kopsine Series.*

10. P. CERUTTI (Zürich). – *Photoreaktionen von Methanol mit N-Heterocyclen.*

11. J. KALVODA, K. HEUSLER, G. ANNER, A. WETTSTEIN (Basel). – *Epimerisierung sekundärer Oxyradikale in der Steroidreihe.*

12. H. DAHN, H. MOLL (Lausanne). – *Die Reaktion der Dehydroascorbinsäure und verwandter Stoffe mit o-Phenylendiamin.*

13. H. WYLER, A.S. DREIDING (Zürich). – *Die Struktur des Randenfarbstoffes Betainin.*

14. H. DAHN, H. GOLD (Lausanne). – *Der Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Diazoketonen.*

15. W. MEIER, A.S. DREIDING (Zürich). – *Reduktion von Östradiol zu 3-Desoxyöstradiol.*

16. L. GMÜNDER (Basel). – *7,8-Dihydro-6H-pyrimido[2,1-b][1,3]-tetrahydro-oxazin-2,4-dione, Derivate eines neuen Ringgerüstes.*

Gruppe B

1. W. HAERDI, D. MONNIER, ED. MARTIN (Genève). – *Considérations sur le dosage de traces d'éléments dans le diphényle.*

Divers projets de réacteurs nucléaires de puissance proposent, comme caloporteur et modérateur, certains hydrocarbures aromatiques nommés plus généralement liquides organiques (L. O.). Pour ces réacteurs, seuls le diphényle et les mélanges de terphényles ont été pris en considération. Ils ont comme avantage sur d'autres produits, une bonne stabilité thermique ainsi qu'une bonne stabilité au rayonnement dans la pile.

La pureté «nucléaire» de ces L. O. doit être minutieusement contrôlée tant à l'état neuf qu'en cours d'utilisation. Ce contrôle se justifie d'une part pour des raisons évidentes de protection et d'autre part pour les renseignements précieux que l'on peut en tirer notamment en ce qui concerne le mécanisme de la corrosion à la surface des tuyauteries dans lesquelles circule le produit irradié. La présence de métaux, par exemple, doit être réduite et maintenue au-dessous de quelques parties par million. Il n'existe actuellement pas de normes universellement adoptées en ce qui concerne ces impuretés activables. A titre provisoire, on peut se fixer les spécifications suivantes, Fe: 5 ppm, Al: 1 ppm, Cu: 1 ppm, Cr: 1 ppm, Cl: 8 ppm, Na: 0,3 ppm et Mn: 0,1 ppm.

Comme nous pouvons le constater, le contrôle de cette pureté demande la mise au point de méthodes de dosage de traces d'éléments dans un milieu organique très stable. C'est à ce problème que nous nous sommes intéressés dans nos laboratoires et pour débuter, plus spéciale-

ment au dosage du fer, du chrome et du nickel dans le diphényle neuf ainsi que le diphényle irradié. Ce sont en effet les 3 éléments principaux entrant dans la composition de l'acier 18/8 dont était constituée la boucle d'irradiation dans laquelle a circulé le diphényle que nous avions à analyser, afin d'en tirer des renseignements sur le mécanisme de la corrosion.

L'analyse de traces métalliques dans le diphényle peut se diviser en deux parties principales, soit la séparation des éléments du produit de base et leur dosage proprement dit.

Nous avons mis au point une méthode de séparation générale, reposant sur la destruction (ou minéralisation) par voie humide de l'échantillon à analyser. Afin d'éviter une contamination démesurée de la solution, nous avons recherché à réduire au minimum la quantité d'acide nitrique nécessaire à cette opération. Malgré cela, les contaminations se sont révélées être encore trop grandes par rapport à la proportion des éléments à doser et ceci spécialement en ce qui concerne le fer. Nous avons alors purifié cet acide pro anal. par une distillation fractionnée ce qui nous a permis de diminuer d'un facteur de 4 sa teneur en fer et d'augmenter ainsi la précision des résultats.

Le dosage proprement dit des éléments est effectué directement sur le résidu de la minéralisation par des méthodes spectrophotométriques, sans séparation préalable. Ces méthodes ont retenu notre attention par leur sensibilité, leur spécificité et leur simplicité. Elles sont classiques et bien décrites dans la littérature. Le fer est dosé au moyen du complexe que forment les ions ferreux avec l'αα'bipyridine, le chrome par le complexe que donnent les ions chromates avec la diphénylcarbazide et le nickel sous forme de diméthylglioxime nickélique.

Comme nous avons pu le constater, l'analyse de traces d'éléments dans le diphényle est d'autant plus aisée que la prise initiale est plus faible. Celle-ci est toutefois limitée par la sensibilité des méthodes de dosages choisies. Une analyse des éléments par activation nous permettrait certainement de réduire encore cette prise et de ce fait, diminuer la concentration des ions étrangers, la quantité de réactif et la durée des opérations ainsi que les risques de pertes et de contaminations. C'est le problème que nous étudions actuellement.

2. D. Monnier, Y. Ghaliounghi (Genève). – *Etude analytique et dosage de la vitamine B_{12}.*

3. P. Lerch, Cl. Vuilleumier (Bern). – *Bestimmung kleinster Mengen Kalzium im Gallium durch die Isotopenverdünnungsmethode.*

4. P. Lerch, J.-Cl. Ramirez (Lausanne). – *Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier.*

5. R. Hümbelin (Basel). – *Kritik der elektrostatischen Elektrolyttheorie.*

Beinahe alle Vorträge werden in «Chimica» erscheinen.