

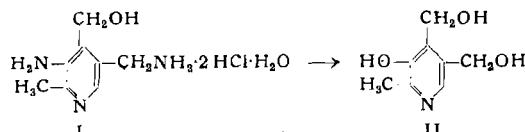
# Schweizerische Chemische Gesellschaft

22. September 1957 in Neuenburg

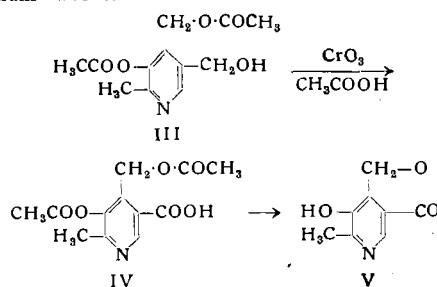
Aus den Vorträgen:

**E. TESTA und F. FAVA**, Mailand: *Pyridoxin-Synthese. Herstellung von 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-oxyethylpyridin.*

Die Pyridoxin-Ausbeute der Pyridoxin-Synthese von **Harris und Folkers<sup>1)</sup>** konnte wesentlich gesteigert werden, wenn an Stelle der Diazotierung der salzaure Lösung des 2-Methyl-3-amino-4-oxy-methyl-5-aminomethylpyridins (I) und Hydrolyse zu Pyridoxin (II)

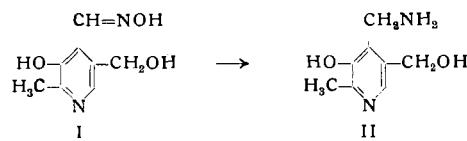


die Diazotierung in Gegenwart von NaBr vorgenommen wird und die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt wird. Nach Beendigung der Diazotierung wird 8 h mit Schwefelsäure erhitzt, wobei (II) in 90% Ausbeute entsteht. Die Abtrennung des Pyridoxins geschah durch Neutralisieren des Reaktionsgemisches und Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei 5 °C. Hierbei wurde das bisher unbekannte 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-oxyethylpyridin (III) erhalten, welches mit Essigester aus der wässrigen Lösung extrahiert werden kann. Nach dem Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol wird das Diacetat III mit Salzsäure zum Pyridoxinhydrochlorid hydrolysiert. Die Konstitution von III wurde aufgeklärt durch Chromsäure-Oxydation in Eisessig zu einer Diacetoxysäure (IV), die durch Säurehydrolyse in das bekannte Lacton V übergeführt wurde.



**E. TESTA und F. FAVA**, Mailand: *Eine neue Pyridoxamin-Synthese.*

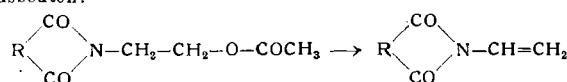
Es wurde gefunden, daß Pyridoxaloxim (I) (hergestellt nach<sup>2)</sup>) sehr leicht durch Zink und Essigsäure zu Pyridoxamin (II) reduziert werden kann. Man behandelt das in Eisessig gelöste Oxim



mehrals mit Zinkstaub, wobei man jedesmal wieder bis 40 °C abkühlen läßt. Nach Abtrennen des Zn durch Filtration, der Essigsäure durch Vakuumdestillation und der Zn-Salze durch Schwefelwasserstoff erhält man das Pyridoxamin in Ausbeuten bis zu 90 %.

**H. HOPFF und B. MÜHLETHALER**, Zürich: *Zur Kenntnis der N-Vinylimide.*

Bei der Untersuchung verschiedener Wege zur Darstellung von Vinylimiden ergab die Pyrolyse nach folgendem Schema die besten Ausbeuten:



Auch Divinylimide sind nach dieser Methode erhältlich, z. B. aus Pyromellitsäure. Dargestellt wurden die N-Vinylimide der folgenden Säuren (% Ausbeute): Phthalsäure (89), Bernsteinsäure (80), Diglykolsäure (34), cis-Hexahydrophthalsäure (73),  $\Delta_1$ -Tetrahydro-phthalsäure (66),  $\Delta_4$ -Tetrahydro-phthalsäure (62), Pyromellitsäure (9). Als nicht darstellbar erwiesen sich die N-Vinylimide der: Hexachlor-endomethylen-tetrahydrophthalsäure, o-Sulfobenzoësäure und Maleinsäure. Die Vinylimide lassen sich mit Benzoylperoxyd leicht polymerisieren. Die Polymerisate sind klar

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 61, 3307 [1939].

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 34, 1834 [1951].

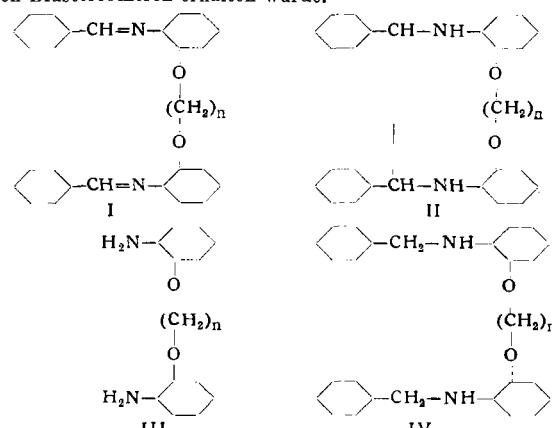
und besitzen hohe Erweichungspunkte. Auch Mischnpolymerisate mit Methacrylsäureester wurden erhalten. Die Polymeren sind gut löslich in Dimethylformamid, Phenol und Kresol, schwer löslich in Alkoholen, Eisessig, Aceton, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

**H. HOPFF und H. HOFMANN**, Zürich: *Epoxide aus Dienaddukten.*

Als Ausgangsprodukte für die in der Kunststofftechnik wichtigen Polyepoxyde sind diejenigen Dien-Addukte besonders geeignet, die sich durch Behandeln mit Acetopersäure in die entsprechenden Epoxide überführen lassen. Es wurden die Dioxyde der drei isomeren Bis-butadien-chinone dargestellt. Die Umsetzung von *cis*, *trans*-Bis-butadien-chinon liefert ein Dioxyd, die Epoxidierung von *cis,cis*- und *trans,trans*-Bis-butadien-chinon dagegen je zwei isomere Dioxyde.

**R. JAUININ und R. HOLL**, Lausanne: *Über eine neue Methode zur Darstellung makrocyclischer Verbindungen.*

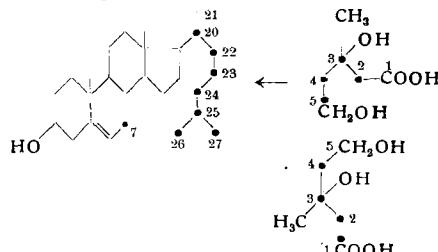
Läßt man Dianile der Formel (I) in verdünnter, ätherischer Lösung in Anwesenheit von feinverteiltem, metallischem Natrium unter Stickstoffatmosphäre reagieren, so erhält man eine Mischung aus II, III und IV. Durch Extrahieren mit verdünnter Salzsäure können die basischen Nebenprodukte abgetrennt werden; II verbleibt wegen seines nur schwach basischen Charakters in der ätherischen Lösung. Es wurden die makrocyclischen Verbindungen II für n = 2, 3, 4, 5, 6 dargestellt, wobei immer nur eines der zwei möglichen Diastereomeren erhalten wurde.



angeboten, so erhält man ein stark radioaktives  $\beta$ -Carotin. Abbauversuche mit dieser Substanz zeigten, daß die  $\alpha$ -ständigen C-Atome der  $\beta,\gamma$ -Dihydroxy- $\beta$ -methyl-valeriansäure nicht in den seitenständigen Methyl-Gruppen anzutreffen sind, so daß die Kondensation der Säuremoleküle wahrscheinlich zwischen dem  $\beta$ -ständigen OH des einen mit der  $\alpha$ -Stelle der anderen Moleköl eintritt.

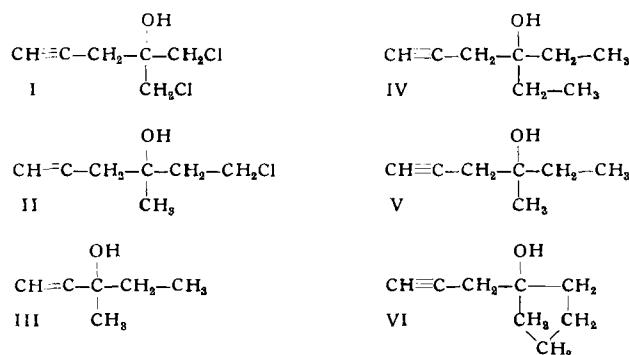
O. ISLER, R. RÜEGG, J. WÜRSCH, K. F. GEY und A. PLATSCHER, Basel: Zur Biosynthese des Cholesterins aus  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -valerolacton.

$\beta, \delta$ -Dihydroxy- $\beta$ -methyl-valeriansäure, bzw. das entsprechende  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl- $\delta$ -valerolacton wurden in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxyl-Gruppe mit  $^{14}\text{C}$  markiert und daraus mittels Leberhomogenat biosynthetisch Cholesterin hergestellt. Durch Abbau der Seitenkette und Isolierung des Kohlenstoffatoms 7 wurde gefunden, daß sich die markierten C-Atome in den Stellungen 7, 22 und 26 (27) befinden. Die „Kopf zu Schwanz“-Verknüpfung der Isopren-Reste muß also so vor sich gehen, daß zwischen C-Atom 5 der einen und C-Atom 2 einer anderen Valeriansäure-Moleköl eine Kohlenstoff-Bindung entsteht.



O. ISLER, H. GUTMANN, G. RYSER, P. ZELLER und B. PELLMONT, Basel: Substituierter Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung.

Durch Kondensation von Propargylbromid mit aliphatischen und cyclo-aliphatischen Ketonen wurden verschiedene tertiäre Propargylcarbinole hergestellt und auf ihre hypnotische Wirkung untersucht. Letztere wurde nur bei Carbinolen mit Molekulargewichten zwischen 110 und 200 gefunden. Die aus Halogenketonen gewonnenen Carbinole waren den halogen-freien in ihrer Wirkung



ebenbürtig, zum Teil deutlich überlegen. Die höchste Wirksamkeit ergab das 1-Chlor-2-chlormethyl-pent-4-in-2-ol (I). An zweiter Stelle folgte das 1-Chlor-3-methyl-hex-5-in-3-ol (II). Beide übertreffen das bekannte Methyl-parafynol (III) wesentlich. Ebenfalls, wenn auch weniger überlegen sind IV, V und VI. [VB 974]

## Rundschau

**Neue anorganische Verbindungen bei höheren Temperaturen.**  $(\text{NH})_n$ ,  $(\text{NH}_2\text{NH})_n$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{P}_2$  usw. bilden sich in evakuierten ( $\leq 1 \text{ mm Hg}$ ), erhitzen ( $800-1200^\circ\text{C}$ ) Röhren beim Durchleiten entspr. Gase, z. B.  $\text{HN}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2$ . Nach Austritt aus der Hochtemperaturzone werden die Gase sofort auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs abgeschreckt. Das NH-Radikal bildet eine feste blaue, paramagnetische Substanz mit wahrscheinlich polymerer Struktur. Die meisten der so erhaltenen Verbindungen sind nur unterhalb  $-80^\circ\text{C}$  beständig, wo sie gefärbte, paramagnetische, unlösliche Stoffe bilden. Die Methode scheint für die Darstellung weiterer, bisher unbekannter radikalartiger Verbindungen geeignet zu sein. (F. O. Rice, 132d Meeting Amer. chem. Soc., 1957, 5N13). —Gä. (Rd 869)

**Die Abtrennung der Borsäure von fast allen Kationen oder Anionen,** die ihre titrimetrische Bestimmung stören, außer Fluor, gelingt nach J. D. Wolszon, J. R. Hayes und W. H. Hill durch gleichzeitige Anwendung eines in der H-Form vorliegenden stark sauren Kationenaustauschers (z. B. Nalcite HCR (Dowex 50)) und eines in der OH-Form vorliegenden schwach basischen Anionenaustauschers (z. B. Amberlite IR-45). Die Harze werden in solchen Mengen miteinander gemischt, daß die Austauschkapazitäten äquivalent sind. Zur Analyse eines B-haltigen Glases werden 0,2–0,3 g Probe mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  geschmolzen. Die Schmelze wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen und in einem 250-ml-Scheidetrichter mit 30–40 ml der Harzmischung versetzt. Man läßt unter Schütteln bis zur Beendigung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung reagieren und bringt dann die Lösung mit dem Harz in ein Austauscherrohr ( $\varnothing 11 \text{ mm}$ ), in dem schon etwa 20 ml der Harzmischung sich befinden. Lösungen, die beim Neutralisieren mit dem Austauschergemisch kein Gas entwickeln, werden unmittelbar auf den Mischbettaustauscher gegeben. Bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 2,5 ml/min wäscht man mit Wasser nach und fängt 250 ml Eluat auf. Aliquote Teile davon werden in üblicher Weise titriert. Ein geringer Teil des vorhandenen Bors (etwa 1 %) wird nicht mit erfaßt. Diese Menge wird als Blindwert bestimmt und der gefundenen Menge zugeschlagen. Dauer der Einzelbestimmung 3 h. Photometrische Bestimmung des Bors im Anschluß an die Austauschertrennung kann nicht empfohlen werden. (Analytic. Chem. 29, 829 [1957]). —Bd. (Rd 877)

**Die Bestimmung von Milligrammengen anorganischer Azide** ist nach C. E. Roberson und C. M. Austin kolorimetrisch möglich. Hierzu wird  $\text{HN}_3$  aus etwa 1,5 n schwefelsaurer Lösung abdestilliert und in einem entspr. Volumen einer schwach salpetersauren  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung aufgefangen, die sich in einer mit Eis gekühlten Vorlage befindet. 3,5 min nach dem Erscheinen der ersten erkenn-

baren rötlich-braun-Färbung in der Vorlage bricht man die Destillation ab, bringt die Absorptionsflüssigkeit auf  $25^\circ\text{C}$ , füllt auf und mißt die Extinktion bei  $460 \mu\text{m}$  gegen eine Blindlösung. Störungen durch Sulfit, Thiosulfat und Sulfid lassen sich durch vorherige Oxydation der Probe in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd beseitigen; Rhodanide stören. Bei Mengen von 1–5 mg  $\text{N}_3^-$  beträgt der Bestimmungsfehler etwa  $\pm 5\%$ . (Analytic. Chem. 29, 854 [1957]). —Bd. (Rd 878)

**Zur elektrochemischen Reduktion von  $\text{C}_4$ -Dicarbonsäuren und deren Ester** verwenden P. J. Elving, I. Rosenthal, J. R. Hayes und A. J. Martin eine Mikroquecksilbertröpfelektrode und eine massive Quecksilberrührkathode bei verschiedenen  $p_{\text{H}}$ -Bereichen; coulometrische Messungen wurden mittels der massiven Hg-Kathode durchgeführt. Die Reduktionsprodukte wurden polarographisch und durch chemische Isolierung charakterisiert: Dibromfumar- und Dibrommaleinsäure werden durch einen 2-Elektronenprozeß quantitativ zu Acetylendicarbonsäure reduziert. Zwischen  $p_{\text{H}} 0,4$  und 3,0 wird Acetylendicarbonsäure in einem 3-Elektronenprozeß zu racemischer  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbernsteinsäure reduziert. Die Decarboxylierung und Dimerisierung werden als Freie-Radikal-Mechanismen erklärt. Ebenso reagieren die Ester dieser drei Säuren bis auf den Diäthylester von Acetylendicarbonsäure, der zu Fumarsäure-diäthylester reduziert wird. (112th Meeting Electrochem. Soc. 1957, Abstr. Nr. 85). —Gä. (Rd 879)

**Den Mechanismus der Wasserstoff-Übertragung mit Hilfe von Pyridinnucleotiden** untersuchten K. Wallenfels und Mitarbeiter in einer Reihe von Arbeiten am Beispiel der Alkoholdehydrogenase (ADH) aus Hefe. Danach steht die Wechselzahl des Enzyms in linearer Beziehung zur Zahl der freien SH-Gruppen. Reinste ADH enthält 5 Atome Zink pro Moleköl, die sich auch bei Dialyse gegen starke Komplexbildner nicht entfernen lassen. Jede ADH-Moleköl vermag nun 5 Moleküle Diphosphopyridinnucleotid (DPN) zu binden, wobei gleichzeitig die Zahl der freien SH-Gruppen absinkt. Zusatz von Substanzen wie 8-Aminoquinolin, die die Aktivität von ADH hemmen, vermindert die Fähigkeit der ADH zur DPN-Bindung. Daraus wird geschlossen, daß DPN auf folgende Weise an das Enzym gebunden ist: 1. durch Komplexbildung zwischen dem Adenin-Teil des DPN und dem Zink der ADH, das seinerseits durch mehrere Bindungen, davon mindestens eine über Schwefel, fest am Protein verankert ist; 2. wegen der Stereospezifität der H-Übertragung durch zwei Bindungen zwischen dem Nicotinamid-Teil und der ADH, davon eine über Schwefel. Für die durch ADH katalysierte Gleichgewichtsreaktion

