

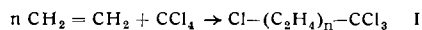
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Aarau, am 24. September 1960

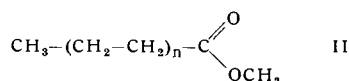
Aus den Vorträgen:

P. FISCHLER, P. GUYER und A. GUYER, Zürich: Über die Telomerisation von niederen Olefinen.

Bei Radikalpolymerisationen von Olefinen in Lösungsmitteln tritt als Nebenreaktion stets Telomerisation auf. So entstehen beispielsweise bei der Radikalpolymerisation von Äthylen in Tetra-chlorkohlenstoff polymerhomologe Verbindungen (I):



Votr. stellten sich die Aufgabe, durch Telomerisation aus Äthylen und Methylacetat niedermolekulare Carbonsäureester (C_5 bis C_{18}) darzustellen. Es wurden die Einflüsse von Katalysatoren, Reaktionstemperatur, Druck und Reaktionsdauer untersucht. Für die mit di-tert.-Butylperoxyd katalysierte Reaktion wurden die



besten Bedingungen bei 150 °C und 20 atm ermittelt. Bei einem Telomerenumsatz von 20 % bestanden 70 % des Reaktionsproduktes aus den gewünschten Carbonsäureestern (II).

W. RICHARZ, H. P. FESENMEYER und A. GUYER, Zürich: Absorption in einer Gasblasen-Schwebeschicht.

Votr. ist es gelungen, durch Verwendung eines sich nach oben konisch verjüngenden Rohres mit nach unten gerichtetem Flüssigkeitsstrom ein Blasenschwebebett zu erzeugen, das sich für Stoffaustauschvorgänge infolge der darin herrschenden Turbulenz gut eignet. Gegenüber dem Blasenstrom besitzt dieses System den Vorteil, daß die Verweilzeit des Gases bei langsam vor sich gehenden Stoffaustauschvorgängen stark ausgedehnt werden kann. Blasengröße, Gasbetriebsinhalt und Bettvolumen sind in erster Linie Funktionen des Flüssigkeitsdurchsatzes, der Flüssigkeitseigenschaften und des Zellenwinkels. Untersucht wurde besonders die Absorption von CO_2 und SO_2 in Wasser.

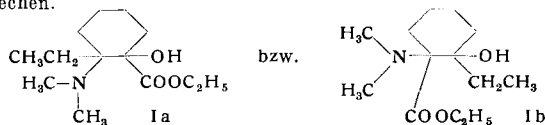
C. H. EUGSTER, Zürich: Strukturauflösung am Palustrin.

Es ist gelungen, ein weiteres Abbaustück aus Palustrin zu isolieren: Dihydropalustrin wurde mit Methyljodid quaterniert und nach der Umwandlung ins Hydroxyd der Pyrolyse bei 0,01 Torr unterworfen. Nach der katalytischen Reduktion der erhaltenen Desbase mit Pd/Kohle (Absorption 1 Mol H_2) folgte eine Aufspaltung der Säureamid-Gruppe mit halbkonzentrierter Salzsäure. Die gewonnenen Hydrolyseprodukte wurden mit n-Butanol-Pyridin-Wasser (2:1:1) an einer Cellulose-Säule aufgetrennt. Die gesuchte Dimethylaminocarbonsäure ließ sich an Hand ihrer optischen Aktivität in den Fraktionen lokalisieren (starke Linksdrehung).

Die Struktur dieser Dimethylamino-carbonsäure kann aus folgenden Versuchen abgeleitet werden: a) Der modifizierte Mikro-Chromsäureabbau liefert Essigsäure und Propionsäure. Dies beweist zusammen mit dem Experiment c), daß in der Dimethylaminocarbonsäure noch dieselbe Äthyl-Seitenkette vorhanden ist wie im Palustrin und Dihydropalustrin. b) Vanadinpentoxyd-katalysierte Salpetersäure-Oxydation liefert Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure. c) Analoge Oxydation am Dihydropalustrin ergibt dieselben Dicarbonsäuren wie unter b), während d) die analoge Oxydation am Palustrin nur Bernsteinsäure (und ev. Malonsäure) liefert. e) Quaternierung des Dimethylaminoesters mit Methyljodid und folgender Hofmannscher Abbau spaltet, in allerdings schlechter Ausbeute, Trimethylamin ab. f) Reduktion des Dimethylamino-esters mit LiAlH_4 in Äther führt zu einem Aminoalkohol $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$.

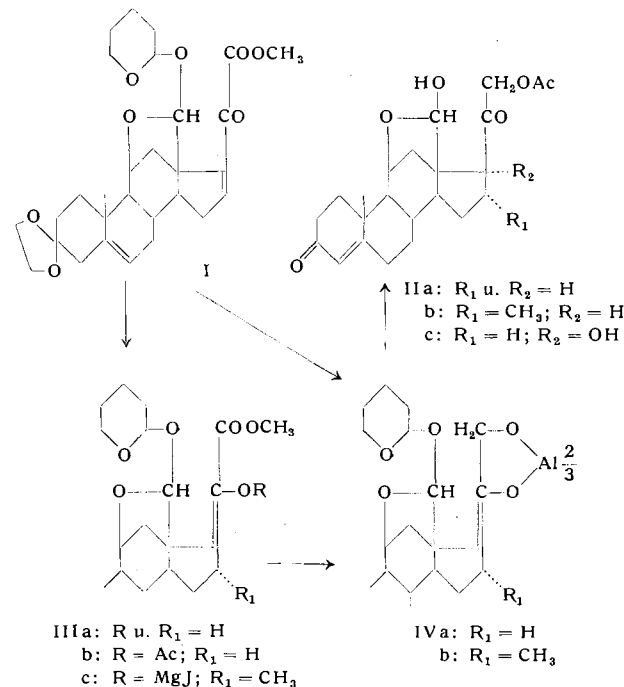
Diese Ergebnisse erlauben, dem Aminoester die Strukturen Ia, bzw. Ib mit einiger Sicherheit zuzuweisen.

Die Kohlenstoff-Doppelbindung im Palustrin dürfte sich in Allyl-Stellung zur tert. Hydroxyl-Gruppe befinden, wofür Hydrogenolyseversuche mit Pt/H_2 , sowie die Oxydationen c) und d) sprechen.



P. WIELAND, K. HEUSLER und A. WETTSTEIN, Basel: Synthese Aldosteron-ähnlicher Corticoide.

Bei der 1,4-Anlagerung von katalytisch angeregtem Wasserstoff an den totalsynthetisch hergestellten DL-Ketoester I¹⁾ wurde das Enol IIIa erhalten, das sich leicht in das Enolacetat IIIb²⁾ überführen ließ. Bei der Anlagerung von Methylmagnesiumjodid (in Gegenwart von Kupfer-(I)-chlorid) an I entsteht analog das Enolat IIIc³⁾. IIIb und c liefern mit LiAlH_4 die Komplexe IV. Auch die direkte Reduktion von I mit LiAlH_4 führt unter 1,4-Anlagerung teilweise zu IVa.



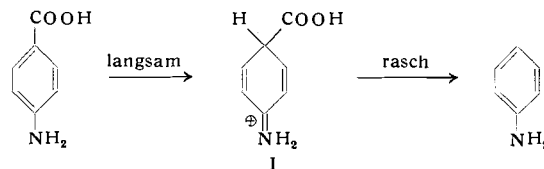
Nach Hydrolyse, Acetylierung und saurer Entfernung der Schutzgruppen liefern die Komplexe IV reines DL-Aldosteron-acetat (IIa)²⁾ bzw. DL-16 α -Methyl-aldosteron-acetat (IIb). Behandelt man IVa vor der Hydrolyse mit Osmiumtetroxyd, so erhält man DL-17 α -Hydroxy-aldosteron-acetat IIc²⁾. Sowohl eine 17 α -Hydroxy- als auch eine 16 α -Methyl-Gruppe setzen die mineralocorticoide Wirkung stark herab.

A. V. WILLI, Bern: Kinetik der Decarboxylierung von p-Aminobenzoessäure in leichtem und in schwerem Wasser.

In Fortsetzung früherer Arbeiten⁴⁾ wurde die Decarboxylierung von p-Amino-benzoessäure untersucht und auf Grund der gefundenen Kinetik und des experimentell ermittelten Deuterium-Isotopeneffektes

$$k_{\text{H}}^{\text{HA}} / k_{\text{D}}^{\text{DA}} = 1,7$$

postuliert, daß sich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt unter Bildung des rasch zerfallenden Zwischenproduktes I ein Proton an die neutrale Form der p-Aminobenzoessäure anlagert:



¹⁾ K. Heusler, P. Wieland, H. Ueberasser u. A. Wettstein, *Chimia* 12, 121 [1958]; K. Heusler, P. Wieland u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* 42, 1586 [1959].

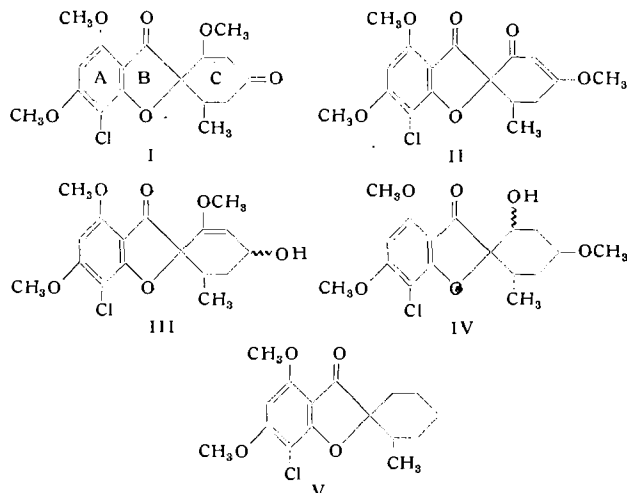
²⁾ P. Wieland, K. Heusler u. A. Wettstein, *Helv. chim. Acta* 43, 617 [1960].

³⁾ P. Wieland, K. Heusler u. A. Wettstein, *ebenda* 43, [1960] im Druck.

⁴⁾ A. V. Willi, *Helv. chim. Acta* 43, 644 [1960].

E. KYBURZ und A. BROSSI, Basel: *Synthesen in der Griseofulvin-Reihe*.

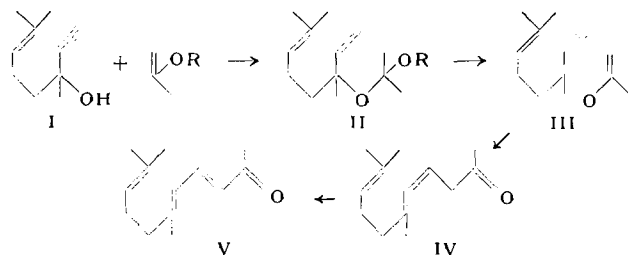
Bei der Reduktion von Griseofulvin (I) und Isogriseofulvin (II) mit Natriumborhydrid wurden die beiden Allylcarbinole III resp. IV erhalten. Sie ließen sich in guter Ausbeute in V überführen, das von Grove und Mitarbeitern bei der katalytischen Reduktion von Griseofulvinsäure erhalten und als Produkt C bezeichnet worden war⁵).



Griseofulvol (III) und mehrere seiner Ester zeigten nach oraler Verabreichung signifikante Wirkung auf die experimentelle Meerschweinchen-Trichophytie^{6,7}). Im Gegensatz zu Griseofulvin waren die erwähnten Verbindungen in vitro nicht nennenswert wirksam gegen Trichophyton mentagrophytes.

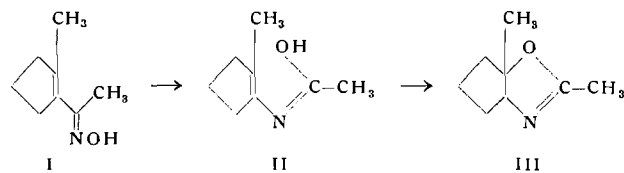
R. MARBET und G. SAUCY, Basel: *Eine neue Synthese von Pseudojonon und analogen Verbindungen*.

Ausgangsprodukt für die Synthese von Pseudojonon ist wiederum⁸) Dehydrolinalool I, welches mit Isopropenyläther über das gemischte Ketal II und den α,β -ungesättigten Äther III in über 90 % zum Allenketon IV umgesetzt werden kann. IV läßt sich mit Alkali praktisch quantitativ zum Pseudojonon V isomerisieren.



TH. WAGNER-JAUREGG und M. ROTH, Zofingen: *Isomerisierung des Oxims des 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentens-(1) zu einem Ozazolin-Derivat*.

Es wurde gefunden, daß das Oxim des 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentens-(1) I durch Behandlung mit Säure — vermutlich über das bei der Beckmann-Umlagerung auftretende Zwischenprodukt II — zum Ozazolin-Derivat III isomerisiert.



III wurde zur Sicherung des Befundes auf einem unabhängigen Wege aus 1-Methyl-cyclopenten dargestellt.

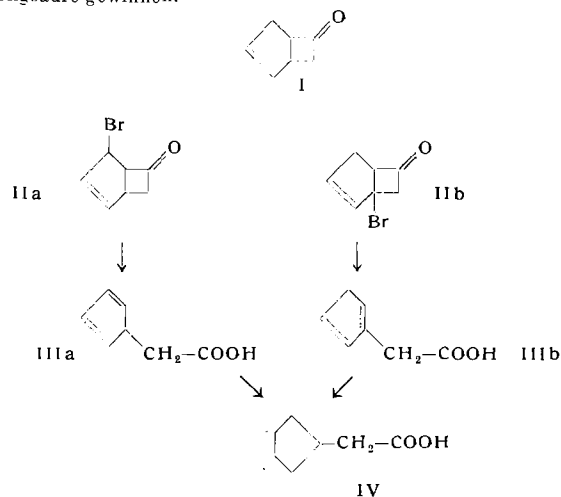
A. J. FREY und H. OTT, Basel: *Zur Synthese von D-(+)-6-Methoxy- β -methyl-tryptamin*.

D-(+)-6-Methoxy- β -methyl-tryptamin wurde im Zusammenhang mit Arbeiten auf dem Giebiete totalsynthetischer Reserpin-Derivate hergestellt. D-(+)-Pulegon wurde in den D-(+)-4-Methyl-

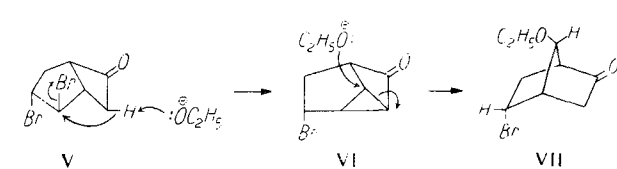
cyclopentanon-(2)-carbonester übergeführt, dieser nach Japp-Klingemann mit dem Diazoniumsalz von m-Anisidin umgesetzt und nach Fischer ins 6-methoxy-substituierte Indol umgelagert. Decarboxylierung der Indol-2-carbonsäure und Abbau der Seitenkette nach Curtius gab das D-(+)-4-Methyl-7-methoxy-1-oxo-tetrahydro- β -carbolin, das durch Verseifung und Decarboxylierung optisch reines D-(+)-6-Methoxy- β -methyltryptamin lieferte.

E. MITCH und A. S. DREIDING, Zürich: *New Reactions of Bicyclo-3.2.0-hept-2-ene-6-one*.

Das aus Cyclopentadien und Keten bei 100 °C erhaltene Bicyclo-3.2.0-hept-2-en-6-on liefert bei der Bromierung mit N-Bromsuccinimid das aus IIa und IIb zusammengesetzte Isomerenmisch, welches bei der anschließenden Eliminierungsreaktion in das Gemisch der Cyclopentadienyl-essigsäuren IIIa und IIIb übergeführt werden kann; daraus läßt sich einheitlich Cyclopentyl-essigsäure gewinnen.



Bromierung von I mit Brom gibt das Dibromid V, welches mit Natriumäthylat über das gespannte tricyclische Bromketon VI zum Bicycloheptan-Derivat VII reagiert, dessen Struktur durch Abbau bewiesen wird.



H. WYLER und A. S. DREIDING, Zürich: *Über Betacyane*.

Die Struktur des Betanins, des rotviolettten Farbstoffes der roten Rübe (*beta vulgaris*, var. *rubra*) ist unbekannt. Bisherige Untersuchungen sprechen eher gegen die früher vermutete strukturelle Verwandtschaft mit den Anthocyanen.

Neue Untersuchungen haben bestätigt, daß mit dem Betanin verwandte rot-violette Farbstoffe ausschließlich in acht Familien der Pflanzenreihe der Centrospermen vorkommen. Um die Sonderstellung dieser neuen Pflanzenfarbstoffgruppe gegenüber den Anthocyanen zu betonen, wurde die Bezeichnung „Betacyane“ vorgeschlagen. Betacyane und Anthocyane scheinen sich in ihrem Vorkommen in ein und derselben Pflanze gegenseitig auszuschließen.

Die Betacyane sind meistens von ähnlichen gelben Farbstoffen begleitet, welche „Betaxanthine“ genannt werden sollen.

Die Betacyane und Betaxanthine lassen sich durch ihr elektrophoretisches und chromatographisches Wanderungsvermögen relativ zu Betanin, sowie durch ihre Absorptionsspektren im Mikromaßstab charakterisieren und in verschiedene Gruppen einteilen.

Mikro-Hydrolysen von Vertretern fast aller dieser Gruppen lieferten Aglykone, welche durch ihr elektrophoretisches, chromatographisches und spektroskopisches Verhalten durchwegs als Gemische von Betanidin und Isobetanidin erkannt wurden.

Betacyan-Aglykone aus *Beta vulgaris*, *Amarantus paniculatus*, *Bougainvillea glabra* und *Phytolacca decandra* wurden zusätzlich als Hydrochloride kristallisiert und durch Vergleich der Röntgendiagramme als Betanidin-Isobetanidin Mischkristalle identifiziert. Es scheint möglich, daß Betanidin und Isobetanidin die Grundkörper aller Betacyane darstellen.

[VB 381]

⁵) J. chem. Soc. [London] 1952, 3949.

⁶) J. R. Frey, Dermatologica 117, 69 [1953].

⁷) J. R. Frey u. H. Geleick, Dermatologica 119, 132 [1959].

⁸) G. Saucy, R. Marbet u. Mitarb., Helv. chim. Acta 42, 1945 [1959].