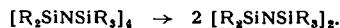
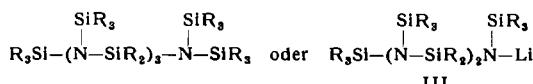


suech, $[R_2SiNSiR_3]_4$ (II) aus Tetra-lithium-oktamethyl-cyclotetrasilazan und Trimethylchlorsilan bei $150\text{--}180^\circ C / 10\text{--}15 \text{ atm}$ darzustellen, kann II nicht isoliert werden. Es zerfällt teilweise nach

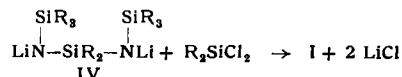


I wird neben anderen Produkten in Ausbeuten von 12–20 % erhalten. – c) Bei der trockenen Pyrolyse längerketiger N-trimethylsilyl-substituierter Silazane oder deren Lithium-Salze, z. B.



(III $K_{p,5} 140\text{--}140,5^\circ C$) bei $180\text{--}195^\circ C / 100\text{--}110 \text{ atm}$ unter Stickstoff tritt I in 26 bis 40-proz. Ausbeute auf. – d) Die besten Ausbeuten an I (60–80 %) wurden erhalten bei der Reaktion von

Di-lithium-oktamethyltrisilazan (IV) mit R_2SiCl_2 (IV: $K_p 172^\circ C$, Fp $60\text{--}70^\circ C$ (Zers.), dimer in CCl_4).



I: $K_p 85^\circ C$, Fp $38\text{--}39^\circ C$, D = 0,998, Mol.-Gew. ber. 290,72, gef. 294,3 (durch Röntgenstrukturanalyse²). IR (cm^{-1}): 2965 sst, 2900 m, 1435 m, 1403 m, 1350 st, 1313 m, 1255 sst, 1032 m (!), 907 sst, 855 sst, 795 st. I sublimiert unterhalb seines Fp in schönen monoklinen Kristallen.

Über die Darstellung von Derivaten von I wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

Ein eingegangen am 23. Oktober 1961 [Z 152]

¹⁾ W. Fink, Angew. Chem. 73, 467 [1961]. — ²⁾ Von P. J. Wheatley u. J. J. Daly freundlicherweise ausgeführt.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Biel, 23. September 1961

Aus den Vorträgen:

E. F. LÜSCHER, Bern: Biochemische Aspekte der Blutstillung.

Die Blutstillung ist ein komplexer Vorgang, der sowohl vaskuläre, plasmatische, als auch zelluläre Komponenten aufweist. Von besonderer Bedeutung für die Blutstillung im Bereich der größeren und kleineren Gefäße ist die Bildung eines „hämostatischen Pfropfs“ aus Blutplättchen oder Thrombocyten.

Damit die Blutplättchen diesen physiologischen Gefäßverschluß bewirken können, müssen sie 1.) an den Wundrändern anhaften, 2.) unter sich verkleben und 3.) die Verfestigung des gebildeten Zellaggregates bewirken können. Nur „lebende“ Plättchen sind zu diesen Funktionen befähigt; sie durchlaufen dabei einen als „viscose Metamorphose“ (VM) bezeichneten Prozeß, der durch tiefgreifende Veränderungen ihrer äußeren und inneren Morphologie, sowie ihres Stoffwechsels gekennzeichnet ist. Vortr. konnte schon 1956 zeigen, daß das äußere Agens, welches diese Veränderungen der Plättchen auslöst, das Gerinnungsferment Thrombin ist. Es wurde damals gefunden, daß Glucose ein Cofaktor der Thrombinwirkung ist und in der Folge wurde der Stoffwechsel der Plättchen während der VM eingehend untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß die Plättchenfunktion weitgehend von deren glykolytischen Aktivität abhängt, nicht aber von der Zellatmung. Adenosintriphosphat (ATP) wird dabei synthetisiert und im Laufe der VM abgebaut. ATP bewirkt zusammen mit Mg^{2+} -Ionen die Kontraktion eines plättcheneigenen, kontraktile Proteins, das der Vortr. als Thrombosthenin bezeichnet hat. Thrombosthenin, wie das Aktomyosin aus Muskel aus einem „Aktin“- und einem „Myosin“-Teil zusammengesetzt, wirkt als ATP-ase, die aus ATP einen Phosphatrest abspaltet. Dem gebildeten ADP scheint die Eigenschaft zuzukommen, die Plättchen reversibel zu aggregieren; das kontraktile System dagegen ist für die endgültige Verfestigung und Stabilisierung des hämostatischen Pfropfs verantwortlich zu machen. Die VM ist auch Voraussetzung für die Beteiligung der in den Plättchen enthaltenen Gerinnungsfaktoren am plasmatischen Gerinnungsprozeß und damit an der Thrombinbildung. Es entspricht dies der Einschaltung eines autokatalytischen Schrittes in den Blutstillungsmechanismus.

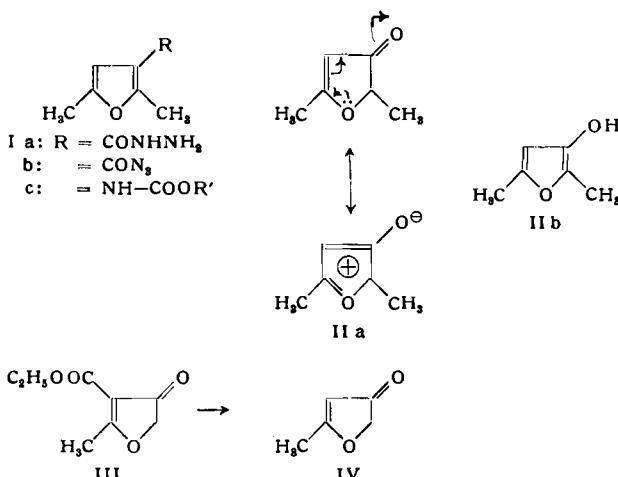
Die Wirkung des Ferments Thrombin scheint sich gegen auf der Plättchenoberfläche gebundenes Fibrinogen zu richten; wie sich jedoch die tiefgreifenden Veränderungen der Innenstruktur und des Stoffwechsels erklären lassen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

C. H. EUGSTER, R. E. ROSENKRANZ, K. ALLNER und A. HOFMANN, Zürich: Synthesen und Eigenschaften einfacher β -Hydroxyfurane.

In Fortsetzung der Arbeiten zur Muscarinsynthese¹) wurden alkylsubstituierte „ β -Hydroxyfurane“ synthetisiert. Beispielsweise wird II aus dem bekannten Pyrotritarsäurehydrazid Ia über das Azid Ib und Urethan Ic gewonnen, während man IV durch Erhitzen von III mit 4-n H_2SO_4 unter Rückfluß erhält.

Auf Grund vielfältiger Messungen (UV, NMR, physikalische und chemische Methoden) liegt II nicht in der Furan-Form als

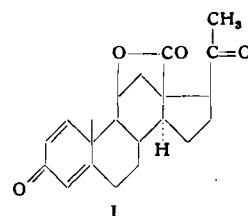
Enol IIb, sondern als α,β -ungesättigtes Keton IIa mit stark reduziertem Carbonyl-Charakter vor. Für Verbindungen dieses Typs wird der Name „Furenidone“ vorgeschlagen, in Anlehnung an Furanidin (Tetrahydrofuran). Das 2,5-Dimethyl- Δ^2 -furenidon-4



IIa ($K_{p,13} 70\text{--}71^\circ C$, $\lambda_{max} 260 \mu\mu$, $\epsilon_{max} 12200$) liefert keine O-Acyl-, bzw. O-Alkylderivate, ist gegenüber Säuren sehr stabil, wird aber durch Alkali rasch zu Essigsäure und Azetoin ($CH_3COCHOCH_3$) abgebaut.

J. URECH, E. VISCHER und A. WETTSTEIN, Basel: Mikrobiologische Umwandlungen eines 11,18-dioxigenierten Progesteron-Derivates.

Bei der Inkubation des (18→11)-Lactons der 3,20-Dioxo-11 β -hydroxy- Δ^4 -pregnen-18-säure (I) mit Kulturen von *Fusarium solani* werden als Umwandlungsprodukte das (18→11)-Lacton der



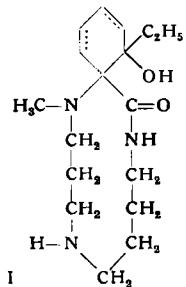
3,17-Dioxo-11 β -hydroxy- $\Delta^{1,4}$ -androstan-18-säure (II) (Ausbeute 15–20 %), das (18→11)-Lacton der 3-Oxo-11 β .17 β -dihydroxy- $\Delta^{1,4}$ -androstan-18-säure (III) (Ausbeute 1,5–4 %), das 3,17-Dioxo-11 β -hydroxy- $\Delta^{1,4}$ -18-nor-androstan (IV) (Ausbeute 10–15 %), sowie das 13-Iso-3,17-dioxo-11 β -hydroxy- $\Delta^{1,4}$ -18-nor-androstan (V) gebildet.

¹⁾ Helv. chim. Acta 40, 2562 [1957]; 41, 205 [1958].

Die beiden stereoisomeren 18-Norsterioide IV und V lassen sich auch durch rein chemische Decarboxylierung aus dem 17-Ketolacton II herstellen und werden unter dem Einfluß von Basen ineinander übergeführt. Die Konfigurationszuordnung am Kohlenstoffatom 13 der beiden 18-Norsterioide ist auf Grund der verschiedenen Acetylierungsgeschwindigkeit sowie ihrer Rotationsdispersion möglich.

W. PAULUS und *C. H. EUGSTER*, Zürich: Nachbargruppeneffekte am Palustrin.

Neue Versuche zur Strukturbestimmung von Palustrin (I), dem Hauptalkaloid des Sumpfschachtelhalms (*Equisetum palustre*), beziehen sich auf die Anwesenheit der tert. Hydroxyl-Gruppe und der olefinischen Doppelbindung im Cyclohexan-Ring.

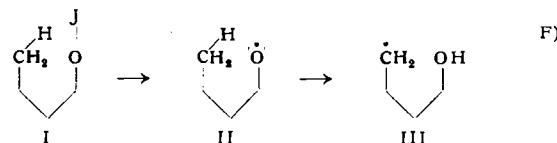


Das Vorhandensein einer Doppelbindung im Cyclohexan-Ring wird durch das Eintreten einer Nachbargruppenbeteiligung-Reaktion der Amid-Gruppe vom Wilkop-Corey-Typ bei der Bromierung von I mit Bromsuccinimid in Wasser, wobei sich ein Lacton bildet, nachgewiesen.

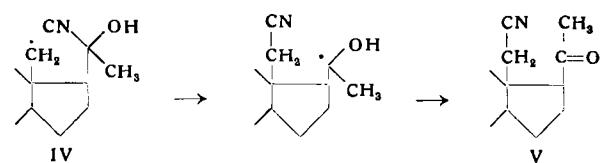
Die beiden möglichen Lagen der Doppelbindung, zwischen denen noch nicht entschieden ist, sind in I durch Punktierung ange-deutet.

CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNEN und A. WETTSTEIN, Basel: Intramolekulare radikalische Reaktionen und ihre Anwendung auf Steroide.

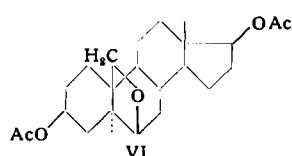
Unter dem Einfluß von Schwermetallsalzen und Jod oder von Jodsuccinimid bilden sich aus 6β -, 11β - und 20-Hydroxysteroiden über die entspr. Hypojodite (I) O-Radikale (II), welche einer in geeigneter Lage befindlichen Methylgruppe ein Wasserstoffatom entreißen. Die dabei entstehenden C-Radikale (III) liefern je nach den umgebenden Gruppen verschiedene Produkte. So verbinden sich etwa 20-Hydroxy-18-C-Radikale mit Jodatomen zu 20-Hydroxy-18-jodiden.



Bei 18-C-Radikalen aus 20-Cyanhydrinen (IV) führt die intramolekulare Reaktion zu 18-Cyano-20-ketonen (V).

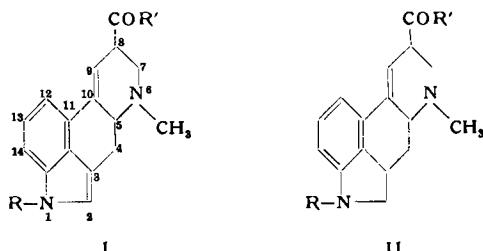


Falls die Reaktionszentren in den als Zwischenprodukte postulierten, aus 6β -O-, bzw. 11β -O-Radikalen entstehenden Verbindungen eine geeignete Konstellation einnehmen können, bilden sich 6β .19- (VI) bzw. 11β .19-Äther in guten Ausbeuten.



P. A. STADLER, A. J. FREY und F. TROXLER, Basel: Selektive Reduktion und Dehydrierung von Lysergsäure-Derivaten in Stellung 2,3.

Mit Ausnahme der speziell säureempfindlichen genuinen Peptid-Alkalioide lassen sich Lysergsäure-Derivate (I, R = H) mit einem Überschuß von Zinkstaub und konz. Salzsäure bei Raumtemperatur in stereospezifisch verlaufender Reduktion mit guten Ausbeuten zu 2,3-Dihydro-lysergsäure-Derivaten (II, R = H) reduzieren. Dabei wird die alicyclische Doppelbindung in Stellung 9,10 nicht angegriffen und Razemisierung in Stellung 8 nur in wenigen Fällen



beobachtet. Die Struktur der gut kristallisierenden Reduktionsprodukte wird u.a. dadurch bewiesen, daß sich 1-Methyl-2,3-dihydro-lysergsäure-Derivate (II, R = CH₃) mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig mit Ausbeuten von über 70 % wieder zu 1-Methyl-lysergsäure-Derivaten (I, R = CH₃) dehydrieren lassen. Bei in Stellung 1 unsubstituierten Verbindungen (II, R = H) sind die Ausbeuten geringer.

S.T. GUTTMANN und R.A. BOISSONNAS, Basel: Synthese von neuen Analogen des Oxytocins und des Vasopressins.

Die folgenden sechs neuen Homologen des Vasopressins und des Oxytocins wurden hergestellt:

- A) Acetyl-Ser-Tyr-Ser-CyS-Tyr-Phe-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-Pro-Lys-Gly-NH₂
- B) Acetyl-Ser-Tyr-CyS-Tyr-Phe-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-Pro-Lys-Gly-NH₂
- C) H-His-Ser-CyS-Tyr-Phe-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-Pro-Lys-Gly-NH₂
- D) H-Ser-His-CyS-Tyr-Phe-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-Pro-Lys-Gly-NH₂
- E) H-His-Ser-CyS-Tyr-Phe-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-Pro-Leu-Gly-NH₂
- F) H-Ser-His-CyS-Tyr-Phe-Glu(NH₂)-Asp(NH₂)-CyS-Pro-Leu-Gly-NH₂

Das für das Peptid A verwendete Syntheseschema war (3+3)+6, für das Peptid B (2+3)+6, für das Peptid C entweder (2+3)+6 oder 2+9 und für die Peptide D, E und F 2+9. Die Azid-Methode wurde zur Zusammenknüpfung der intermediären Peptide verwendet. Durch die biologischen Versuche konnte man *in vivo* eine bemerkenswerte CRF-Aktivität nachweisen.

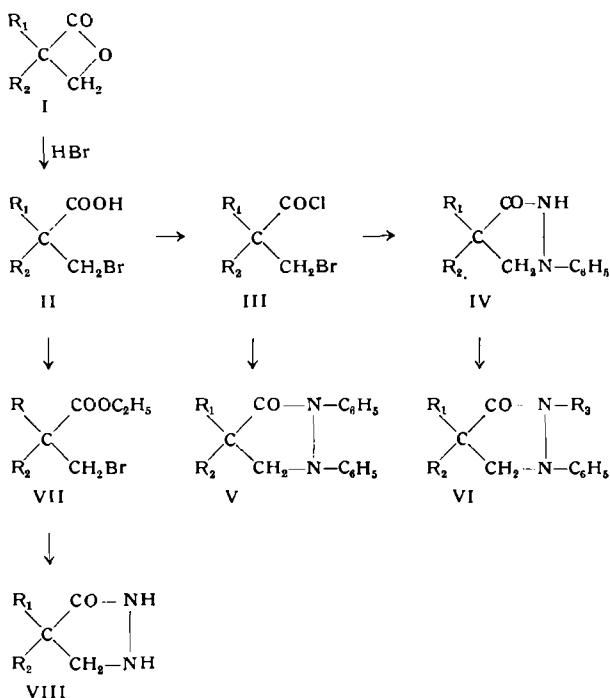
B.J.R. NICOLAUS, L. MARIANI und E. TESTA, Mailand: Synthese und Eigenschaften von 4-mono- und 4,4-disubstituierten 3-Pyrazolidinonen.

Im Rahmen einer Untersuchung über Substanzen, die potentiell auf das Zentralnervensystem wirksam sind, haben die Vortr. eine Reihe neuartiger in 4-Stellung mono- und disubstituierter 3-Pyrazolidinone synthetisiert, welche zum Teil auch am Stickstoff verschiedene Reste tragen.

Die Herstellung der 1-Phenyl- (IV) und 1,2-Diphenyl-3-pyrazolidinone (V) gelang durch Umsetzung der α -substituierten β -Brom-propionsäurechloride (III) mit Phenylhydrazin bzw. Hydrazobenzol, diejenige der am Stickstoff unsubstituierten 3-Pyrazolidinone (VIII) aus den α -substituierten β -Brom-propionsäure-estern (VII) mit wasserfreiem Hydrazin. Durch Alkylierung der 1-Phenyl-3-pyrazolidinone (IV) gelangt man zu den 1-Phenyl-2-alkyl-3-pyrazolidinonen (VI).

Die Ringschlüssereaktion wird durch die Gegenwart von zwei Substituenten am C-Atom 2 erleichtert.

Die 3-Pyrazolidinone VIII sind mäßig bis gut löslich in Wasser und reagieren amphoter; sie sind sehr starke Reduktionsmittel. Die 1-Phenyl-3-pyrazolidinone (IV) verhalten sich wie einbasische Säuren und als solche können sie titriert werden. Die 1-Phenyl-2-alkyl- und die 1,2-Diphenyl-3-pyrazolidinone sind neutrale, lipophile Stoffe.

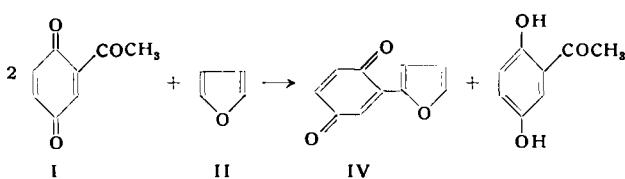


Der größte Teil der beschriebenen 3-Pyrazolidinone ist im Tierversuch auf entzündungshemmende Eigenschaften untersucht worden, wobei einige der Verbindungen antiphlogistische Wirkung zeigen, welche derjenigen von Phenylbutazon deutlich überlegen sein kann.

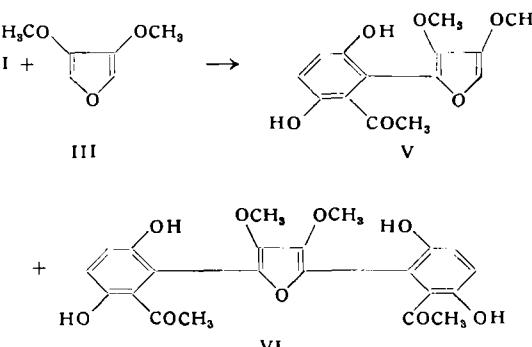
P. BOSSHARD und C. H. EUGSTER, Zürich: Anomale Diels-Alder-Reaktionen zwischen Furanen und Acylchinonen.

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Reaktion von Chinonen mit Furanen wurde über die Addition des 2-Acetyl-p-benzochinons (I) an Furan (II) und 3,4-Dimethoxyfuran (III) berichtet.

Das aus I und II in langsamer Reaktion gebildete rubinrote Produkt IV ist ein Chinon ($\lambda_{\max} 435-444 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 3,76$).

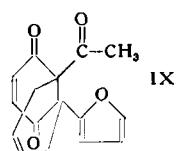


Durch Reduktion von IV zum Hydrochinon und dessen Leukoacetylierung, katalytische Hydrierung, alkalischen und oxydativen Abbau wurde die Struktur sichergestellt.



Unter Bildung der Hydrochinone V und VI reagiert I mit III. Sie lassen sich mit Braunstein leicht zu den Chinonen VII und VIII oxydieren und stellen zusammen mit IV die ersten α -Furylbenzochinone dar.

IV addiert Butadien zu einer Verbindung der Formel $C_{18}H_{14}O_4$ ($F_p 113-115^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max} 357 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon 4,14$), welcher die Struktur IX zugewiesen wird.



[VB 531]

Struktur und Eigenschaften geschmolzener Salze

Ebenso wie die ionisierten Gase (Plasmen) sind auch die ionisierten Flüssigkeiten (geschmolzene Salze) seit einigen Jahren der Gegenstand intensivierter Forschung. In beiden Fällen wirkt die Aussicht auf kerntechnische Anwendungen stimulierend: Dort die Verwirklichung eines Fusionreaktors, hier die Weiterentwicklung der Spaltungsreaktoren. Ein Beispiel ist der im Bau befindliche homogene Reaktor auf $^7\text{LiF} + \text{BeF}_2 + \text{UF}_4$ -Basis in Oak Ridge.

In diesem Sommer fanden drei Tagungen über geschmolzene Salze statt:

1.) 18. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) in Montreal (7.-11. August) mit 52 Vorträgen über geschmolzene Salze;

2.) Gordon Research Conference on Fused Salts in Meriden, N.H. (28. Aug.-1. Sept.); 32 Vorträge;

3.) Discussion of the Faraday Society mit dem Thema „The Structure and Properties of Ionic Melts“ in Liverpool (5.-7. Sept.) 25 Vorträge.

Nur zwei Deutsche haben mit drei Vorträgen zu dieser stattlichen Zahl von 109 Vorträgen beigetragen. Es mag verwundern, daß Deutschland, das vor 35 Jahren führend auf dem Gebiet der geschmolzenen Salze war (Lorenz, Biltz, W. Klemm, Jost u.a.) an der neuen Entwicklung so wenig teilnimmt.

Im folgenden wird über einige Vorträge referiert, die an der Liverpooler Tagung gehalten worden sind.

B. Cleaver, Elizabeth Rhodes und A. R. Ubbelohde (London) berichteten über das UV-Absorptionsspektrum von Nitraten, in dem bei ca. 33000 cm^{-1} eine Bande zu beobachten ist, die von einem verbo-

tenen Elektronenübergang des Nitrat-Ions herrührt, der erst durch die Störung seitens der Kationen möglich wird. Daher ist die Absorption der Alkalinitrate am stärksten für LiNO_3 und wird mit wachsendem Kationenradius schwächer. Die Anregungsenergie ist näherungsweise

$$E = E_0 + h^2/8 m r_0^2$$

wo r_0 die mittlere Entfernung des angeregten Elektrons vom N-Atom ist. Der spektroskopisch bestimmte r_0 -Wert stimmt ungefähr mit dem Abstand der nächsten Kationenschale vom N-Atom überein und nimmt im allgemeinen sowohl im Kristall wie in der Schmelze so mit der Temperatur zu, wie man es nach der thermischen Ausdehnung des Salzes erwartet. Beim Schmelzen jedoch wird r_0 trotz Volumenvergrößerung sprunghaft kleiner. Dies spricht für die Bildung von Komplexen beim Schmelzen, in denen die Kation-Anion-Entfernung geringer ist als im Kristall.

In geschmolzenen Mischungen von Alkali-Erdalkali- und Erdnitraten gilt nach G. P. Smith und Ch. R. Boston (Oak Ridge/USA) für die erwähnte Anregungsenergie die Regel

$$E = 0,34 \sum_i \frac{z_i}{r_i} \bar{N}_i + 3,81$$

worin z_i , r_i und \bar{N}_i Ladung, Radius und Äquivalentbruch des Kations i bedeuten, falls z/r nicht zu groß ist ($0,6 \text{ \AA}^{-1}$ für Cs^+ bis $2,63 \text{ \AA}^{-1}$ für La^{3+}). Die E-Werte sind jedoch bei Mg^{2+} ($3,08 \text{ \AA}^{-1}$) und Y^{3+} ($3,26 \text{ \AA}^{-1}$) wesentlich geringer als nach der Regel. Letz-