

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden folgende organischen Derivate eines Silikagels untersucht: das Butoxy-, Butyl-, Phenyl- und Trimethylsiloxyl-Derivat. Die Porendurchmesser des Ausgangssilikagels sind zum grössten Teil bedeutend grösser als 12 Å, und die Silanolgruppen sollten deshalb für die zur Synthese der Derivate verwendeten organischen Reagenzien gut zugänglich sein. In den Teilchen der Silikagelderivate sind jedoch noch zahlreiche nicht-umgesetzte Silanolgruppen und wohl auch noch blockierte Wassermolekeln vorhanden.

Das Ausgangssilikagel besitzt eine Oberfläche von 135 m²/g. Die Oberflächen der Derivate betragen 84 bis 88% von jener des Ausgangsmaterials, die des Phenylderivates nur 64%. Die scheinbare Packung der organischen Gruppen an der Silikageloberfläche beträgt 82 bis 101% der normalen Packung der entsprechenden organischen Gruppen, beim Phenylderivat jedoch 146%. Die Derivate sind, abgesehen vom Phenylderivat, hydrophob. Bei der Differentialthermoanalyse verschiebt sich die exotherme Reaktion gegen höhere Temperaturen in folgender Reihenfolge: Butoxy-, Butyl-, Phenyl- und Trimethylsiloxyl-Derivat. Die IR.-Spektren lassen auf C-H-, Si-C₆H₅- bzw. Si-CH₃-Bindungen schliessen. Die verschiedenen Beobachtungen sprechen für kovalente Bindung der organischen Gruppen an den Silikageloberflächen.

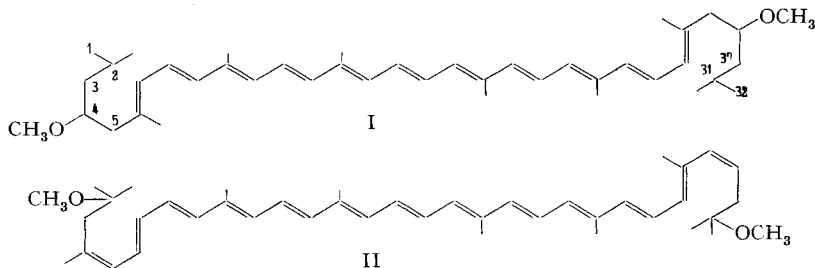
Laboratoire des Colloïdes des Sols Tropicaux,
Institut Agronomique de l'Université de Louvain, Belgique
Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

24. Zur Konstitution des Rhodoviolascins (Spirilloxanthin)

von P. Karrer

(15. XII. 59)

In einer kurzen Mitteilung von M. S. BARBER, L. M. JACKMAN & B. C. L. WEEDON¹⁾ über Spirilloxanthin (= Rhodoviolascin) schlagen diese Autoren für den genannten Polyenfarbstoff Formel II vor und schreiben, dass KARRER & KOENIG²⁾ derselben Verbindung die Struktur I zuerteilt hätten.



¹⁾ Proceed. chem. Soc. 1959, 96.

²⁾ Helv. 23, 460 (1940).

Diese Angabe hat auch S. L. JENSEN gemacht³⁾. In Wirklichkeit haben wir aber in unserer Arbeit²⁾ gesagt: «in dem Strukturbild I ist die Stellung der beiden Methoxylgruppen allerdings zunächst willkürlich; diese könnten eventuell an zwei anderen gesättigten C-Atomen der beiden Molekelenden (C-Atome 1–3 oder 30–32) stehen.»

Formel II ist daher auch von uns als eines der möglichen Strukturbilder in Erwägung gezogen worden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

³⁾ Acta chem. scand. 73, 381 (1959).

25. Synthèse de la Lys⁸-oxytocine (lysine-vasotocine) et nouvelle synthèse de la lysine-vasopressine

par R. A. Boissonnas et R. L. Huguenin

(27 XI 59)

L'oxytocine et les vasopressines n'ont pas une spécificité absolue dans leurs actions physiologiques. Les vasopressines possèdent en effet aussi une certaine activité oxytocique intrinsèque¹⁾ et l'oxytocine est également douée d'une faible activité vasopressique²⁾.

Un premier analogue possédant une structure intermédiaire entre celles de ces deux types d'hormones, la Phé³-oxytocine³⁾, avait déjà été synthétisé indépendamment par deux méthodes différentes par notre groupe⁴⁾⁵⁾ et par celui de DU VIGNEAUD⁶⁾.

Cet analogue possédait la même partie cyclique que les vasopressines et la même chaîne latérale que l'oxytocine. Ses activités biologiques étaient nettement plus faibles que les activités principales de ces hormones et se rapprochaient plutôt des activités secondaires de celles-ci, c'est-à-dire qu'il était environ aussi oxytocique que les vasopressines et aussi vasopressique que l'oxytocine. Il représentait donc un intermédiaire peu actif entre ces deux types d'hormones.

Dans un travail plus récent, KATSOYANNIS & DU VIGNEAUD⁷⁾⁸⁾ rapportent la synthèse d'un deuxième analogue de structure intermédiaire, l'Arg⁸-oxytocine (arginine-vasotocine), qui possède cette fois la partie cyclique de l'oxytocine et la chaîne latérale de l'arginine-vasopressine. Son activité vasopressique atteint environ un

¹⁾ E. A. POPENOE, J. C. PIERCE, V. DU VIGNEAUD & H. B. VAN DYKE, Proc. Soc. experim. Biol. Med. 81, 506 (1952); H. C. LAWLER & V. DU VIGNEAUD, *ibid.* 84, 114 (1953).

²⁾ V. DU VIGNEAUD, Experientia, Suppl. 11, 14 (1955).

³⁾ Nous employons la même nomenclature que dans notre travail précédent: P.-A. JAQUENOUD & R. A. BOISSONNAS, Helv. 42, 788, note 1 (1959).

⁴⁾ R. A. BOISSONNAS, ST. GUTTMANN, P.-A.-JAQUENOUD & J.-P. WALLER, Helv. 39, 1421 (1956).

⁵⁾ B. BERDE, W. DOEPFNER & H. KONZETT, Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy 12, 209 (1957).

⁶⁾ P. G. KATSOYANNIS, J. Amer. chem. Soc. 79, 109 (1957).

⁷⁾ P. G. KATSOYANNIS & V. DU VIGNEAUD, J. biol. Chemistry 233, 1352 (1958).

⁸⁾ Des propriétés biologiques complémentaires peuvent être tirées du travail de H. B. VAN DYKE, «Vasopressins», présenté au 21^e Congrès intern. de physiologie à Buenos-Aires en août 1959.