Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 137 (1957)

Vereinsnachrichten: Section de chimie

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: 15.01.2026

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

4. Section de chimie

Séance de la Société suisse de chimie

Dimanche le 22 septembre 1957

Président: Prof. Dr. A. GUYER (Zürich)
Secrétaire: Prof. Dr. A. BIELER (Zürich)

1. M. BELLENGHI und E. TESTA (Milano). – *Untersuchungen im Felde von Vitamin B6. A.: Darstellung des 2-Methyl-3-acetoxy-4-acetoxymethyl-5-oxymethylpyridins*[1].

2. M. BELLENGHI und E. TESTA (Milano). – *Untersuchungen im Felde von Vitamin B6. B.: Eine Synthese von Pyridoxamin*[1].

3. H. HOPFF und B. MÜHLETHALER (Zürich). – *Zur Kenntnis der N-Vinylimide*[1].

4. H. HOPFF und H. HOFFMANN (Zürich). – *Epoxyde aus Dien-Addukten*[1].

5. M. BRENNER und P. QUITT (Basel). – *Eine Variante der Aminoacyl-Einlagerungsreaktion*[1].

6. R. JAUNIN et R. HOLL (Lausanne). – *Sur un nouveau mode d'obtention de substances macrocycliques*[1].

7. J. MONNIN (Neuchâtel). – *Recherches sur quelques énolacétates et énoléthers d'esters pyruviques*[1].

8. E.C. GROB (Bern). – *Über die Biosynthese der Carotinoide.*

Frühere Versuche haben gezeigt, daß der Schimmelpilz *Mucor hiemalis* in der Lage ist, β-Carotin aus Acetat aufzubauen[2]. Mit Hilfe von ^{14}C-markierter Essigsäure konnten die Positionen, welche die Methyl-C und die Carboxyl-C der Essigsäure im β-Carotin-Molekül einnehmen, be-

---

[1] Erscheinen in der «Chimia».

[2] E.C. Grob, G.G. Poretti, A. v. Muralt und W.H. Schopfer; Exper. 7, 218 (1951).

stimmt werden[1]. Die Art der Verteilung der Essigsäure-C-Atome im β-Carotin ließ auf die Bildung einer C_5-Vorstufe von Isoprenstruktur aus Essigsäure schließen, wobei die Methylcrotonsäure in Betracht gezogen wurde[2].

1956 haben amerikanische Forscher[3] einen acetatsparenden Faktor isoliert und ihn als β-Hydroxy-β-Methyl-δ-Valerolakton identifiziert[4]. Die letztgenannte Verbindung ist als mögliche Vorstufe in der Biosynthese des Squalens bzw. des Cholesterins betrachtet worden[5]. Seither durchgeführte Experimente haben dies bestätigt[6].

Da das Squalen (Vorstufe des Cholesterins) biosynthetisch aus Essigsäure gebildet werden kann und eine analoge Verteilung der Essigsäure C-Atome aufweist wie das biosynthetische β-Carotin, ist ein ähnlicher Aufbaumechanismus der beiden Verbindungen wahrscheinlich.

Es war deshalb interessant, festzustellen, ob das β-Hydroxy-β-Methyl-δ-Valerolakton bzw. seine entsprechende Säure γ,γ-Dihydroxy-β-Methylvaleriansäure nicht auch von *Mucor hiemalis* als Vorstufe zur Carotinbildung verwertet werden kann.

Die bisher durchgeführten Experimente haben diese Annahme bestätigt. Wird dem Organismus in Stellung 2 mit ^{14}C markiertes Valerolakton dargeboten, so erhält man ein stark radioaktives β-Carotin. Durch-Abbauversuche des radioaktiven β-Carotins konnte gezeigt werden, daß die α-ständigen C-Atome der β,γ-Dihydroxy-β-Methylvaleriansäure nicht in den seitenständigen Methylgruppen anzutreffen sind, so daß die Kondensation der Säuremoleküle wahrscheinlich zwischen dem β-ständigen OH des einen mit der α-Stelle des andern Moleküls stattfindet.

(Autorreferat)

9. O. Isler, H. Gutmann, G. Ryser, P. Zeller, B. Pellmont (Basel). – *Substituierte Propargylcarbinole und ihre hypnotische Wirkung.*

Durch Kondensation von Propargylbromid mit aliphatischen und cycloaliphatischen Ketonen haben wir etwa dreißig tertiäre Propargylcarbinole dargestellt und sie am Kaninchen auf ihre hypnotische Wirksamkeit geprüft. Dabei erwiesen sich nur Carbinole mit einem Molekulargewicht zwischen 110 und 200 als gut wirksam. Die aus Halogenketonen gewonnenen Carbinole waren den entsprechenden halogenfreien mindestens ebenbürtig, z. T. jedoch deutlich überlegen.

---

[1] E. C. Grob und R. Bütler; Helv. Chim. Acta *39*, 1975 (1956).

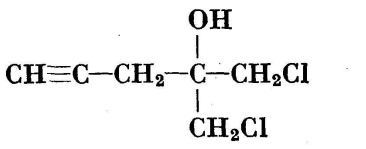
[2] E. C. Grob; Chimia *10*, 73 (1956).

[3] L. D. Wright, E. L. Cresson, H. R. Skreggs, G. D. E. MacRae, C. H. Hoffman, D. E. Wolf und K. Folkers; J. amer. chem. Soc. *78*, 5273 (1956).

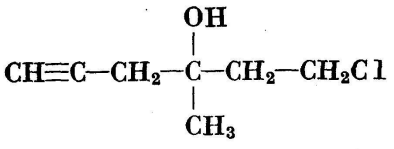
[4] D. E. Wolf, C. H. Hoffman, P. E. Aldrich, H. R. Skreggs, L. D. Wright und K. Folkers; J. amer. chem. Soc. *78*, 4499 (1956).

[5] P. A. Tavormina, M. H. Gibbs und J. W. Huff; J. amer. chem. Soc. *78*, 4498 (1956); id. J. amer. chem. Soc. *78*, 6210 (1956).

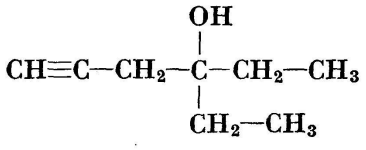
[6] J. W. Cornforth, H. R. Cornforth und G. Popjak; Biochem. J., 10p (1957). F. Dituri, S. Gurin, J. L. Rabinowitz; J. amer. chem. Soc. *79*, 2650 (1957). B. H. Amden, H. Rilling, K. Bloch; J. amer. chem. Soc. *79*, 2646 (1957). O. Isler et al.; Chimia *11* (1957).



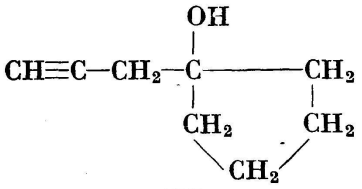
I



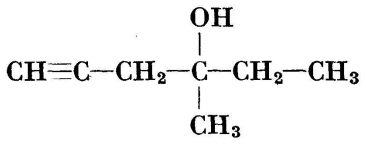
II



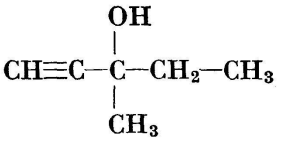
III



IV



V

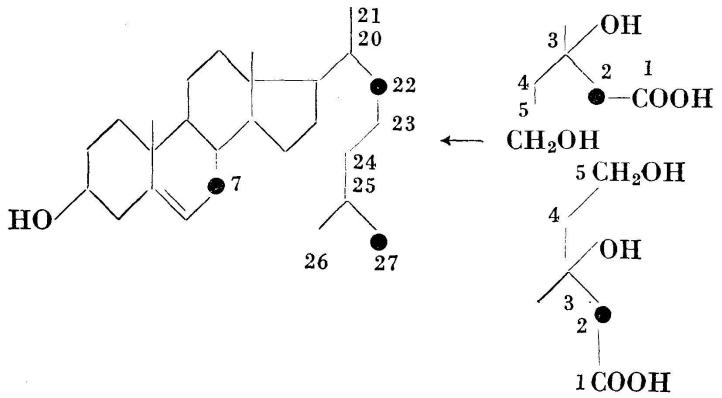


VI

An der Spitze steht das 1-Chlor-2-chlormethyl-pent-4-in-2-ol (I), gefolgt vom 1-Chlor-3-methyl-hex-5-in-3-ol (II), die beide das bekannte Methylparafynol (3-Methyl-pent-1-in-3-ol, VI) an Wirksamkeit wesentlich übertreffen. Etwas weniger ausgeprägt ist diese Überlegenheit beim 3-Äthyl-hex-5-in-3-ol (III), beim 1-Propargyl-cyclopentanol (IV) und beim 3-Methyl-hex-5-in-3-ol (V).

10. O. Isler, R. Rüegg, J. Würsch, K. F. Gey und A. Pletscher (Basel). – *Zur Biosynthese des Cholesterins aus β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton.*

Es wurden 13 Verbindungen mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen hergestellt und auf ihre Fähigkeit geprüft, die Cholesterinbiosynthese aus Acetat mit Leberhomogenat zu vermindern. Die am stärksten wirksame Verbindung, die β,δ-Dihydroxy-β-methyl-valeriansäure bzw. das β-Hydroxy-β-methyl-δ-valerolacton wurde in α-Stellung zur Carboxyl-



gruppe mit ^{14}C markiert. In dem daraus mit Leberhomogenat biosynthetisch hergestellten Cholesterin wurde durch Abbau der Seitenkette und Isolierung des Kohlenstoffatoms 7 festgestellt, daß sich die markierten Kohlenstoffatome in den untersuchten Teilen des Cholesterinmoleküls in den Stellungen 7, 22 und 26 bzw. 27 befinden.

Die «Kopf-zu-Schwanz»-Verknüpfung von Isoprenresten kommt somit dadurch zustande, daß zwischen dem Kohlenstoffatom 5 eines Moleküls β,δ-Dihydroxy-β-methyl-valeriansäure und dem Kohlenstoffatom 2 eines weiteren Moleküls eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung gebildet wird [vgl. O. Isler, R. Rüegg, J. Würsch, K. F. Gey und A. Pletscher, Chimia *11*, 167 (1957)].