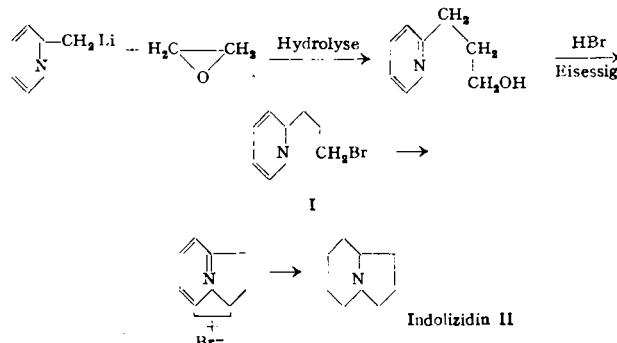


Chemisches Kolloquium Bonn

am 17. Juli 1951

K. WINTERFELD, Bonn: Die Alkaloide der Lupinen.

Lupinin, das kristallisierte Alkaloid der gelben und schwarzen Lupine, $C_{10}H_{19}ON$, ist, wie der vergleichende oxydative Abbau von Roh- und Reinstlupinin ergab¹⁾, von einem schwer abtrennbaren strukturisomeren Alkaloid, Allolupinin (4-Lupinin) begleitet. Eine Synthese des 4-Lupinins beschrieb schon früher K. Winterfeld, F. W. Holschneider und F. Friedländer²⁾. Da die Ausbeute infolge der vielen Reaktionsstufen sehr zu wünschen übrig ließ, versuchte Vortr. mit E. Müller³⁾ die Synthese zu vereinfachen:



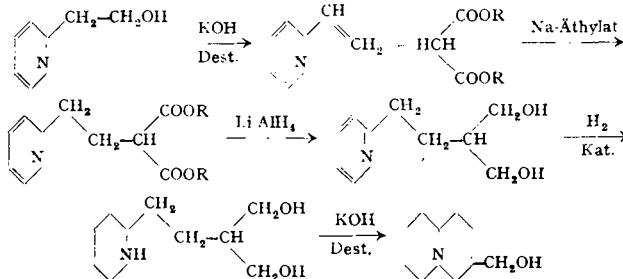
Der Versuch scheiterte jedoch, da das erstmals beschriebene 1-(2-Pyridyl)-3-brompropan (I) schon bei Zugabe von Spuren Alkali Pyridoniumsalz-Bildung einging. Die katalytische Hydrierung des Pyrido-

¹⁾ K. Winterfeld u. F. W. Holschneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 137 [1931].

²⁾ Arch. Pharmaz. 277, 192 [1939].

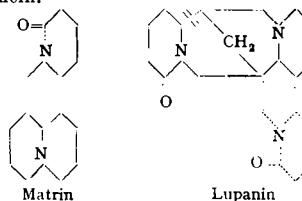
³⁾ Diplomarbeit Bonn 1951.

niumsalzes führte glatt zum δ -Conicein (II, Indolizidin). Die Synthese des 3-Lupinins gelang gemeinsam mit C. Heinen⁴⁾:



Die Trennung des Racematgemisches der beiden epimeren Formen geschah durch Sublimation im Hochvakuum. Während das eine Racemat kristallin erstarrte, F_p 54–57°, bildete das andere ein hellgelbes Öl, K_p 0,001 85–90°. Die kristalline Fraktion lieferte ein Phenylurethan, F_p 92–95°.

Das Lupanidin ist nach Untersuchungen des Vortr. eine strukturisomere Begleitbase des Lupinins, des Hauptalkaloides der blauen Linne. Wie er mit Dr. M. Rink fand, erwies sich dieses mit Matrin, einem Alkaloid, das bisher nur in Sophoraarten nachgewiesen wurde, identisch. Die Beziehungen dieser beiden strukturisomeren Alkalioide erläutern die nachfolgenden Formeln.

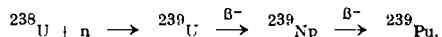


W. [VB 306]

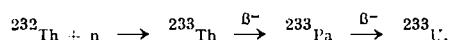
⁴⁾ Diplomarbeit Bonn 1951.

Rundschau

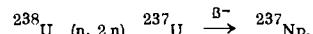
Transurane in der Natur. Plutonium ist aus verschiedenen Erzen abgetrennt worden. Sein Verhältnis zum Uran ist in Pechblende und Monazitsanden, in denen der Uran-Gehalt zwischen 0,24% und 50% schwankt, verhältnismäßig konstant. Es wurde nur ^{239}Pu gefunden, das vermutlich nach folgender Reaktion entsteht:



Die dazu notwendigen Neutronen können entweder durch die spontane Spaltung des Uran, (α , n)-Reaktionen, hervorgerufen durch die Wirkung von α -Teilchen der schweren radioaktiven Elemente auf leichtere Kerne des Erzes und kosmische Strahlung entstehen. Als obere Grenze für $^{238}\text{Plutonium}$ in Pechblende aus Kanada und Belgisch-Kongo konnte man ein Teil ^{238}Pu in 4×10^{15} Teilen Erz festlegen. Eine obere Grenze für das hypothetische ^{244}Pu in brasilianischem Monazit wurde (entspr. einer Halbwertszeit von 10⁸ Jahren) als ein Teil ^{244}Pu in $3,6 \times 10^6$ Teilen Erz ermittelt. Man nimmt an, daß $^{233}\text{Uran}$ und die Angehörigen der (4n + 1)-Serie in der Natur in geringsten Mengen vorhanden sind und zwar gebildet durch:



Kleinere Mengen ^{237}Np aus der Reaktion:



sind auch vorhanden. Der Betrag an Transplutonium-Elementen in der Natur scheint zu gering zu sein, um nachgewiesen werden zu können, es sei denn, es gibt noch unbekannte sehr langlebige Isotope von ihnen. (NSA. 5, 394 [1951])

—Bo. (141)

Als neues Plutonium-Isotop konnte das ^{242}Pu mit der Halbwertszeit von etwa $5 \cdot 10^5$ Jahren, das α -Teilchen aussendet, nachgewiesen werden. Es entsteht aus ^{242}Am . (NSA. 1951, 114). —Bo. (128)

Californium-Isotope wurden im 60 Zoll Cyclotron in Berkeley durch Beschuß von natürl. Uran mit Kohlenstoff-Ionen (C-Kernen) erhalten. In unwägbarer Menge konnte ^{244}Cf (Halbwertszeit 45 min), das vermutlich durch die Reaktion ^{238}U (^{12}C , 6n) ^{244}Cf entsteht, erhalten werden. Es sendet α -Teilchen mit 7,1 MeV aus. Ferner wurde eine α -Strahlung von 6,8 MeV nachgewiesen, die von dem neuen Isotop ^{246}Cf herrühren dürfte. Dieses entsteht nach: ^{238}U (^{12}C , 4n) ^{246}Cf . Die Halbwertszeit des ^{246}Cf beträgt etwa 35 h. (NSA. 1951, 360). —Bo. (121)

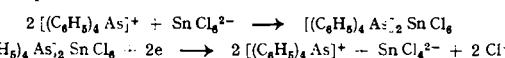
Das Absorptions- und Emissionsspektrum des Promethiums. Mit Hilfe einer 5-mg-Probe von ^{147}Pm aus Spaltungen wurden Hauptabsorptionsbanden bei 494,5, 548,5, 568,0, 685,5 und 735,5 ($\pm 0,5$) μm gefunden. Die stärksten Pm-Linien liegen bei 3892,1, 3910,26, 3919,09, 3957,75 und 3998,96 ($\pm 0,02$) Å. Bei einigen von ihnen wird eine Hyperfeinstruktur vermutet. (J. Res. Natl. Bur. Standards 46, 85–98 [1951]). —Bo. (122)

Kationen-Austauschharze zur Trennung der Transurane benutzte G. T. Seaborg. Entwickelt wurde mit Ammoniumcitrat-Lösung. Die Elemente ordnen sich in der Reihenfolge Pu, Am, Cm, Bk in der Säule an, während Cf durchläuft. (Fortune 1951, 7, 107/112). —W. (135)

Zur Chemie der Transurane sind einige amerikanische Patente bekannt geworden: S-haltige Verbindungen des Neptuniums lassen sich durch Reaktion von Neptunium-dioxyd, -hydroxyd, -carbonat oder deren Gemischen mit S-haltigen Agentien wie H_2S und CS_2 zwischen 700 und 1500° C darstellen. Halogenide der Transurane erhält man, wenn man bei höheren Temperaturen Oxyde oder Oxyhalogenide der Metalle mit Al und Halogen oder direkt mit Al-Halogeniden umsetzt. Eine interessante Anwendung soll Plutonium-acetylacetonat finden: es liefert Schutzschichten für Metalle, wenn es im Vakuum verdampft und auf kalten Metallteilen niedergeschlagen wird. (A. P. 2545612, 2549920, 2545606. Chem. Engng. News 23, 2282 [1951]). —W. (134)

Die Atommassen von ^{1}H , ^{12}C und ^{32}S , bezogen auf ^{16}O , wurden von A. O. Nier zu $1,008165 \pm 0,000004$, $12,003842 \pm 0,000006$ und $31,982218 \pm 0,000025$ bestimmt. (Physic. Rev. 81, 624 [1951]). —Bo. (152)

Zinn(IV)-Salze lassen sich polarographisch bestimmen, wenn man nach J. M. Kolthoff und R. A. Johnson Tetraphenyl-arsonium-chlorid als Katalysator zusetzt. Das $[\text{SnCl}_6]^{4-}$ -Anion läßt sich allein nur schwer amperometrisch reduzieren. Wird jedoch Tetraphenyl-arsonium-chlorid zum Zinn-Salz im molaren Verhältnis 1:40 zugesetzt, verläuft die Reduktion glatt, da undissoziiertes Tetraphenyl-arsonium-hexachlorostannat rascher reduziert wird als Hexachloro-stannat selbst. Die Bildung des Komplexes verläuft rasch.



Der Diffusions-Strom dieser polarographischen Stufe läßt sich leicht messen und ist deshalb für die quantitative Bestimmung des Zinns gut geeignet. In Gegenwart von Blei bildet sich die polarographische Stufe bei positiveren Potentialen aus, als die Blei-Stufe beginnt. Die Titration wird in 20proz. Äthylalkohol und unter Zusatz von genügenden Konzentrationen Salzsäure und Natriumchlorid ausgeführt, um das Ausfallen des Komplexsalzes zu verhindern. (Analyst. Chemistry 23, 574 [1951]). —J. (101)

Das System $\text{ZrO}_2/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ wurde von J. D'Ans und H. Eick untersucht: Die Isothermen bei 39,7 und 72° C zeigen den Charakter von Schmelzdiagrammen, deren Hauptbasen Sulfaten und Zirkonschwefelsäuren entsprechen. Die Zusammensetzung der Bodenkörper wechselt. Zur Einstellung der Gleichgewichte sind teilweise 5 Monate nötig. Im Bereich des Molverhältnisses $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3 = 1:1$ treten viscose Lösungen auf, die auf Großmolekül-Bildung hindeuten und Tyndall-Effekt zeigen. Beim Eintrocknen ergaben sie Gläser. — Die Löslichkeit von ZrO_2 beträgt bei Zimmertemperatur nur $\sim 10^{-6}\%$. — (Z. Elektrochem. 55, 19/28 [1951]). —W. (172)