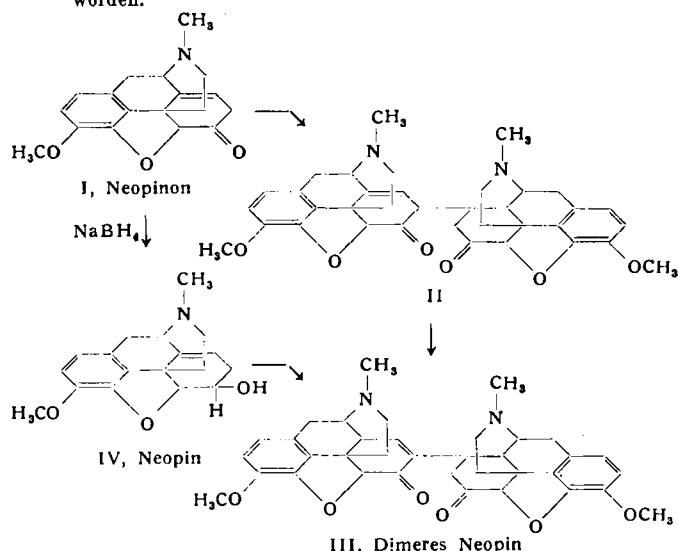
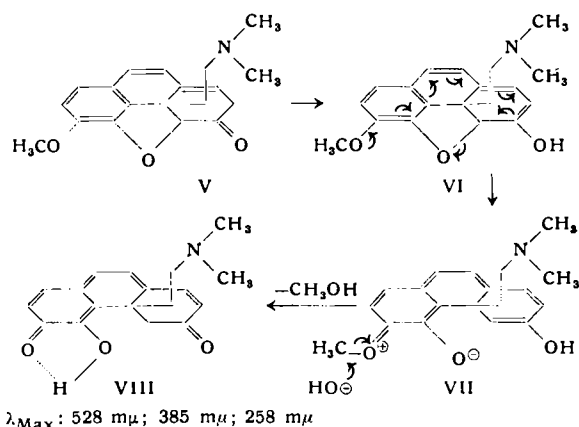


aus den Restmutterlaugen der Opiumbereitung 1911 isolierte natürliche Alkaloid zum ersten Mal teilsynthetisch dargestellt worden.



Bei der Einwirkung von Säure (Bisulfat-Lösung bei Zimmer-temperatur) läßt sich nach eintägigem Stehen 85 % des Ausgangsmaterials zurückgewinnen; nach 14tägiger Einwirkungs-dauer

lassen sich 35 % Codeinon und 35 % 8-Oxydihydrocodeinon, entstanden aus Codeinon durch säure-katalysierte Wasseranlagerung, isolieren. Das Jodmethylat des Neopinons erleidet schon in Be-rührung mit Bicarbonat eine interessante Umwandlung in eine



tief-violette Verbindung der Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>, der die Struktur VIII beigelegt und deren Entstehung über die Zwischenstufen V, VI und VII gedeutet wird. Diese Umwandlungen erinnern an ähnliche Beobachtungen von Schöpf beim Codeinon-jodmethylat. [VB 612]

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Alt Dorf, 25. bis 26. September 1954

J. SOLMS, Zürich: *Kontinuierliche Papierchromatographie.*

Vortr. beschreibt eine Methode zur präparativen Papierchromatographie, die sich an die präparative Papierelektrophorese von Durrum anlehnt. Die beiden Bewegungskomponenten bestehen einerseits in der papierchromatographischen Wanderung der Substanz (vertikal), andererseits in einer horizontalen Verschiebung des Papiers. Das Papier wird zu einem Zylinder gerollt und taucht mit dem oberen umgebogenen Ende in den Trog mit der mobilen Phase. Zunächst soll das ablaufende Lösungsmittel das Papier gut tränken. Hierauf setzt man den Zylinder mittels eines Synchronmotors um dessen vertikale Achse in sehr langsame Bewegung, während gleichzeitig das zu trennende Substanzgemisch in Lösung kontinuierlich aus einer Kapillare aufgetragen wird.

An farbigen Testproben zeigt sich sehr schön, wie die einzelnen Komponenten in Spiralen verschiedener Neigung dem untern Rand des Papiers zustreben, wo sie in kleine Glaspföfchen abtropfen. Der Papierzylinder dreht sich beliebig oft über den stationären Kreis der Auffang-Gefäße hinweg.

Der Vorteil der Methode liegt in der wartungsfreien Ausführung eines präparativen Papierchromatogramms. Die vorliegenden Resultate berechtigen zu großen Erwartungen hinsichtlich Trennwirkung und Kapazität.

W. BUSER, W. FEITKNECHT und P. GRAF, Bern: *Ionenaustauschreaktionen in anorganischen Festkörperverbindungen* (vorgetr. von W. Buser).

Manganoxyde wechselnder Zusammensetzung an Mn<sup>II</sup> und Mn<sup>IV</sup> wurden durch Messung des Ionenaustausches dieser Oxyde in radioaktiv markierter Mangan-Salzlösung untersucht. Bei Verwendung von radioaktiven zweiwertigen Mangan-Ionen in der Lösung bleibt der Austausch auf das zweiwertige Mangan der Festkörper beschränkt. Aus dem großen Untersuchungsmaterial seien einige Vergleichswerte herausgegriffen: Der Austausch verläuft bei β-MnO<sub>2</sub> zu 1 %, bei γ-MnO<sub>2</sub> zu 20 %, bei α-MnO<sub>2</sub> zu 68 % und bei Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu 104 %. Die Interpretation dieser Ergebnisse steht in engem Zusammenhang mit der bereits früher referierten Strukturaufklärung der verschiedenen Manganoxyde. Bei β-MnO<sub>2</sub> findet der Ionenaustausch nur an der Oberfläche der Kristalle statt, die vorwiegend durch vierwertiges Mangan gebildet wird. Die Austauschzahl des α-MnO<sub>2</sub> läßt sich gut mit dessen kettenförmigem Aufbau erklären, dessen Kanalsystem große Austauschfähigkeit bedingt.

Die Messung des Ionenaustausches ermöglicht die weitere Charakterisierung dieser Substanzen durch ihren Ordnungs- und Dispersitätsgrad, welche ihrerseits von der Herstellungsart und Vorbehandlung abhängen.

W. FEITKNECHT und F. BLATTER, Bern: *Einlagerungsverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd.*

Verschiedene Verbindungen der Mono- und Dinitrophenole mit Zinkhydroxyd können durch saure Fällung von Zink-Ionen enthaltenden Phenolat-Lösungen erhalten werden. Es ist gelungen, neun mikrokristalline Substanzen zu isolieren, deren stöchiometrisches Verhältnis Zink: Nitrophenol entweder 2:1 oder 3:1 beträgt. Die Verbindungen besitzen mehr oder weniger deformierte Zn(OH)<sub>2</sub>-Gitter. Die röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstanten erlaubt, die Lage der eingebauten Nitrophenol-Molekeln anzugeben. Diese befinden sich in den Zwischenräumen der Zn(OH)<sub>2</sub>-Schichten und stehen bei den einzelnen Präparaten senkrecht hierzu oder sind etwas geneigt.

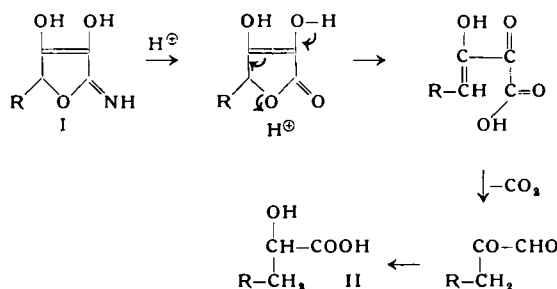
Eine Sonderstellung unter den untersuchten Substanzen nimmt die Verbindung p-Nitrophenol-zinkhydroxyd ein. Hier ergibt die Strukturanalyse den teilweisen Ersatz der Sauerstoff-Atome der Zn(OH)<sub>2</sub>-Schichten durch ein Phenolat-Ion des p-Nitrophenols.

H. DAHN, Basel: *Neue Reduktone.*

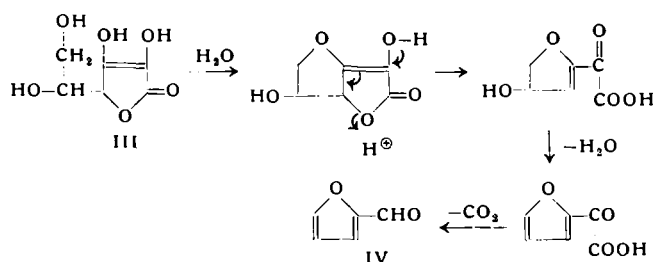
Durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Glyoxal und KCN wurden Oxy-tetronimide der Formel I hergestellt. Die Umsetzung verläuft möglicherweise über ein intermediäres Oson (R-CHOH-CO-CHO), das über ein Cyanhydrin (R-CHOH-CO-CHOH-CN) das Oxytetronimid (I) bildet.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen, welche Analoga der Ascorbinsäure (III) darstellen, stehen mit der Formel I in Übereinstimmung. Sie nehmen bei der katalytischen Hydrierung 2 Mole Wasserstoff auf, wobei die entsprechenden aliphatischen 2,3-Dioxyssäureamide entstehen, deren Konstitution sich ihrerseits durch Abbau mit Perjodsäure ergibt.

Interessant ist das Verhalten der Oxytetronimide gegen Säure. Bei dieser Reaktion bilden sich α-Oxysäuren (II), deren Entstehung wie folgt erklärt wird:

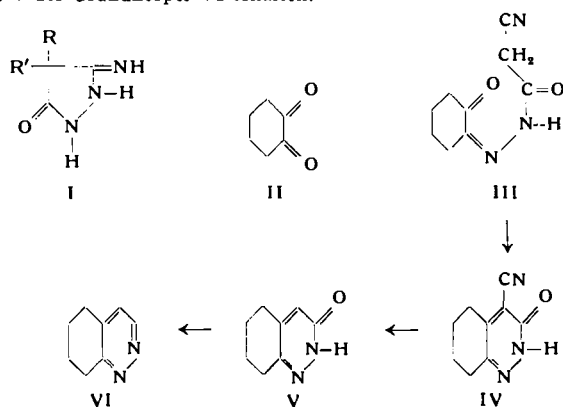


Analog wird die bekannte Bildung von Furfurol (IV) bei der Behandlung von Ascorbinsäure mit Mineralsäuren formuliert. Hierbei wird als Zwischenstufe die Bildung eines substituierten Hydrofurans postuliert. Die Reihenfolge der Einzelreaktionen muß dahingestellt bleiben.



PAUL SCHMIDT, Basel: Cyanessigsäure-hydrazid als Ausgangsstoff zum Aufbau von Stickstoff-Heterocyclen.

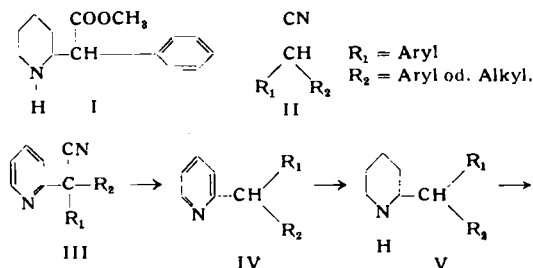
Es ist bekannt, daß aus Cyanessigsäure-hydrazid durch Behandlung mit Alkali Pyrazol-Derivate I hergestellt werden können. Zahlreiche Verbindungen, die sich von I ableiten, besitzen eine gute sedative Wirkung. Es wurde nun die Eignung der Cyanessigsäure-hydrazide für den Aufbau anderer Heterocyclen untersucht. 1,2-Dioxoverbindungen (z. B. II) reagieren mit Cyanessigsäure-hydrazid leicht zu Hydrazonen III. Unter etwas energiereichen Bedingungen kann der Ring im alkalischen Medium zu IV geschlossen werden. Stufe III läßt sich umgehen, wenn von Anfang an unter den Bedingungen der Ringschluß-Reaktion gearbeitet wird. Die Konstitution der Verbindung IV wurde durch Verseifung und Decarboxylierung zu V bewiesen. Durch Chlorierung und Reduktion mittels eines Palladium-Katalysators wurde aus V der Grundkörper VI erhalten.



Zahlreiche Verbindungen des Typus IV besitzen interessante pharmakologische Eigenschaften. Eine eingehende pharmakologische Charakterisierung der neuen Verbindungen ist zur Zeit im Gang.

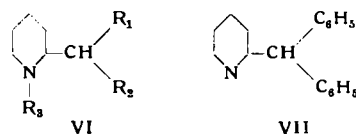
E. SURY, J. HEER, E. URECH und K. HOFFMANN, Basel: Über Piperidinderivate mit zentralerregender Wirksamkeit (vorgetr. von E. Sury).

Ausgehend von Benzylecyanid und 2-Brom-pyridin konnte über mehrere Stufen die Verbindung I synthetisiert werden, die als mildes zentrales Stimulans wirkt. Sie wird unter dem Namen „Retalin“ in den Handel gebracht. Die Erfolge mit Retalin veranlaßten die Autoren, die Klasse der Piperidine eingehender auf ihre zentralerregende Wirkung zu untersuchen.



2-Brom-pyridin wird mit zahlreichen Aryl- und Diaryl-methylcyaniden (II) mit Natriumamid kondensiert. Die Cyanide III werden verseift, decarboxyliert (IV) und durch katalytische Hydrierung der Pyridinkern abgesättigt. Die gebildeten Diaryl-

methylpiperidine (V) können weiter durch Substitution am Stickstoffatom umgewandelt werden (VI). Am Methyl-Kohlenstoffatom wird ein vierter Substituent eingeführt, wenn man die Diaryl-pyridyl-methane (IV) mit Alkylhalogeniden und Natrium umsetzt.



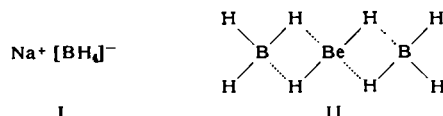
Diese Piperidine zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte erregende Wirkung auf das Zentralnervensystem. Dem *n*-Desoxyephedrin sind sie überlegen durch viel rascheres Einsetzen der Wirkung. An Hand zahlreicher Tafeln erläuterte der Vortr. die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung. Die stärkste Wirkung zeigt das 2-Diphenylmethyl-piperidin (VII).

R. SCHWYZER, B. ISELIN und M. FEURER, Basel: Über aktivierte Ester von Carbonsäuren. (Vorgetr. von R. Schwyzer).

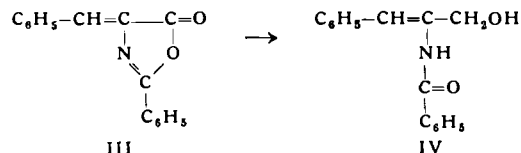
Die gebräuchlichen Acylierungsmittel besitzen alle Säureanhydrid-Charakter. Sie sind zum größten Teil unbeständig und wenig lagerungsfähig. Gewöhnliche Carbonsäure-Ester vermögen wohl Ammoniak und Hydrazin zu acylieren; organische Amine und Aminosäuren werden jedoch nicht angegriffen. Auf Grund von Überlegungen über den Reaktionsmechanismus der Acylierung war zu erwarten, daß negative Substituenten im Alkohol-Teil der Carbonsäureester deren acylierende Wirkung verstärken. Von zahlreichen untersuchten Estern erwiesen sich die Cyanmethylester der Carbonsäuren am geeignetsten. Sie lassen sich aus den Carbonsäuren mittels Chloressigsäure-nitril und Triäthylamin leicht herstellen. Sie sind beständige Verbindungen und lassen sich lange Zeit unverändert lagern. Die meisten Cyanmethylester sind gut kristallisiert und lassen sich leicht reinigen. Sie acylieren in glatter Reaktion primäre und sekundäre Amine, Aminosäureester und Peptid-ester. Es ist ein wesentlicher Vorteil der neuen Methode, daß bei der N-Acylierung von optisch aktiven Aminosäure- und Peptid-estern keine Racemisierung eintritt.

J. KOLLONITSCH, O. FUCHS und V. GÁBOR, Budapest: Die Erdalkali-borohydride und ihre Anwendungen in organischen Synthesen (vorgetr. von J. Kollonitsch).

Die Erdalkali-borohydride nehmen eine Mittelstellung ein zwischen den komplexen Alkali-borohydriden (z. B. I) und dem rein covalent gebundenen Beryllium-borohydrid (II).



Carbonylverbindungen werden zu den entspr. Alkoholen reduziert, ebenso aliphatische und aromatische Carbonsäureester (70–96 % Ausbeute). Aus Aminosäure-estern entstehen Aminoalkohole. Nitro-Gruppen, Amido-Gruppen und Doppelbindungen werden nicht angegriffen. Interessant ist die Reduktion des Azlactons III zum Alkohol IV mit 60 % Ausbeute.



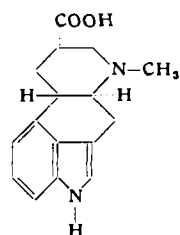
Die Reduktion von Steroid-Ketonen verläuft oft räumlich anders als die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. Für diese sterischen Effekte wird die teilweise covalente Natur der Erdalkaliborohydride verantwortlich gemacht. Die Erdalkaliborohydride sind wenig empfindlich gegen polare Lösungsmittel. Die Reduktionen können daher in Alkoholen oder sogar in wäßrigen Alkoholen durchgeführt werden. Mehrere Erdalkaliborohydride wurden für diese Untersuchungen zum erstenmal rein dargestellt. Für präparative Arbeiten ist die Isolierung dieser Hydride jedoch nicht notwendig. Sie werden unmittelbar vor der Reduktion in der Reaktionslösung aus Erdalkalichlorid und Natriumborohydrid hergestellt.

Für das praktische Arbeiten ist in den meisten Fällen Calciumborohydrid am geeignetsten. Für die Reduktion besonders alkaliempfindlicher Ester wird die Verwendung von Aluminiumborohydrid empfohlen.

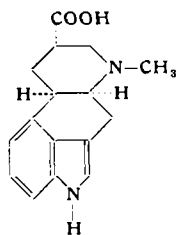
A. STOLL, TH. PETRZILKA, J. RUTSCHMANN und H. GÜNTHER, Basel: Über die Stereochemie der Lysergsäuren und Dihydro-lysergsäuren. (Vorotr. von Th. Petrzilka).

Es wird eine eingehende Konformations-Analyse der vier Dihydrolysergsäuren und Dihydro-iso-lysergsäuren durchgeführt. Für die Analyse werden  $pK$ -Werte und Verseifungsgeschwindigkeiten verschiedener Derivate herangezogen. Erfahrungen aus der UR-Spektroskopie der Steroid-Reihe werden auf die Lysergsäure-Derivate angewandt. Die Ergebnisse stehen mit den chemischen Befunden im Einklang.

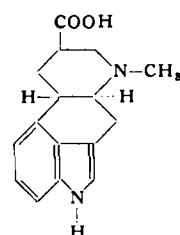
Für die vier Dihydrolysäuren, die Iso-lysergsäure und die Lysergsäure ergeben sich folgende Konfigurationen:



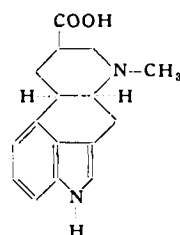
Dihydro-lysergsäure I



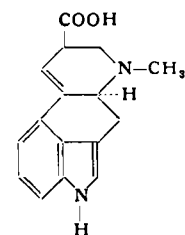
Dihydro-iso-lysergsäure II



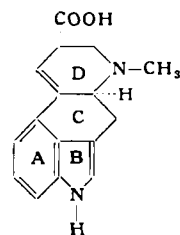
Dihydro-iso-lysergsäure I



Dihydro-lysergsäure II



Iso-lysergsäure

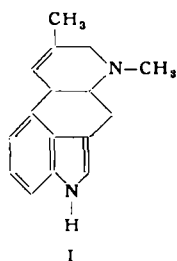


Lysergsäure

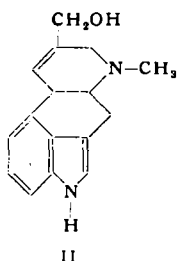
Der Ring D der Lysergsäure liegt in einer Pseudo-Sesselform vor.

A. STOLL, A. HOFMANN und R. BRUNNER, Basel: Über ein neues Alkaloid vom Typus der Mutterkorn-Alkaloide. (Vorotr. von A. Hofmann).

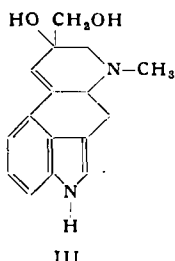
In den „klassischen“ Mutterkorn-Alkaloiden ist die Lysergsäure (vgl. vorangehendes Referat) mit einem Peptid verknüpft. Daneben sind noch zwei einfachere Mutterkorn-Alkaloide bekannt, das Agroclavin (I) und das Elymoclavin (II) aus Mutterkörnern japanischer Gräser.



I



II



III

In den Sclerotien einer afrikanischen Kolbenhirse (*Pennisetum*) wurde ein neuer Pilz der Gattung *Claviceps* gefunden, der neben Agroclavin (I) ein neues Alkaloid, das Penniclavine, produziert. Der Pilz ließ sich auch in vitro kultivieren unter Bedingungen, die zur Alkaloid-Produktion geeignet sind. Aus diesen Kulturen ließ sich eine größere Menge Penniclavine isolieren.

Das neue Alkaloid schmilzt bei 220 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +151^\circ$  (Pyridin). Es besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}O_3N_2$ . Das UV-Spektrum zeigt, daß die Doppelbindung wie bei der Lysergsäure in Konjugation zum Indol-Kern liegt (Gegensatz zu I und II). Die Substanz hat 3 aktive H-Atome, wovon 2 Hydroxyl-Gruppen zuzuordnen sind. Bei der Glykol-Spaltung mit Perjodat entsteht ein Mol Formaldehyd. Diese Befunde lassen die Konstitution III für Penniclavine als gesichert erscheinen.

Penniclavine besitzt wie Agroclavin und Elymoclavin eine viel geringere Wirkung als die klassischen Mutterkorn-Alkaloide.

[VB 623]

## 41. Tagung der Deutschen Astronomischen Gesellschaft

7. bis 11. September 1954 in Tübingen

Aus der großen Zahl der auf dieser Tagung gehaltenen Vorträge sei — in einer notwendig etwas einseitigen Auswahl — im folgenden über diejenigen berichtet, die zu den Problemen des Chemikers nach Auffassung des Referenten die nächsten Beziehungen haben mögen.

Hierzu gehören zunächst die Arbeiten, welche direkt oder indirekt mit der chemischen Zusammensetzung der Materie im Weltall zusammenhängen. In diesem Zusammenhang ist an erster Stelle das langjährige — auf den Arbeiten von A. Unsöld beruhende — Arbeitsprogramm der Kieler Sternwarte zu nennen, an der mit modernen amerikanischen Instrumenten aufgenommene Sternspektren registriert und analysiert werden. Die ersten Untersuchungen dieser Art, die sich auf die Sonne und auf den BO-Stern  $\tau$ -Scorpii bezogen, entstanden schon um die Zeit des letzten Krieges. Seither sind teils neue Sterne mit den gleichen Methoden untersucht worden, teils schon untersuchte Sterne mit noch verfeinerten Mitteln angegriffen worden. Auf der diesjährigen Tagung berichtete K. Hunger (Kiel) über eine Untersuchung der Atmosphäre der Vega (Alpha Lyrae), während V. Weidemann (Kiel) über neuere Untersuchungen der Struktur der Sonne vortrug. Es liegt in der Natur der Sache, daß die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sich kaum in allgemeiner Weise charakterisieren lassen. Nur ein Punkt darf herausgegriffen werden, nämlich die Frage der relativen Häufigkeit des Heliums im Weltall. Nachdem vor etwa zwei Jahrzehnten einmal erkannt war, daß das Helium jedenfalls das zweithäufigste Element im Weltall ist, blieb es lange Zeit eine offene Frage, ob es (der Masse nach) auf den Sternen etwa gleich häufig ist wie der Wasserstoff, oder aber, ob sein Massenanteil nur von der Ordnung einiger bis 10 Prozent ist. Die erstere Alternative wurde insbesondere von Unsöld vertreten, während die meisten amerikanischen Autoren eine merklich geringere Häufigkeit des Heliums für wahrscheinlich hielten. Auch jetzt ist die Frage noch nicht endgültig geklärt; es ist aber vielleicht von Interesse, daß die größere Häufigkeit des Heliums jetzt wieder beträchtlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Sternatmosphären ist untrennbar verknüpft mit der Untersuchung ihrer physikalischen Struktur und in diesem Zusammenhang sind neben den Kieler Arbeiten besonders hervorzuheben eine Gruppe parallel laufender Untersuchungen an der Göttinger Sternwarte. So berichtete H. H. Voigt über die Restintensitäten (d. h. Intensität in der Linienmitte) starker Emissionen auf der Sonne, und G. Elste (Göttingen) über die Variation der Konturen schwacher Fraunhofer-Linien von der Mitte zum Rand der Sonnenscheibe. Diese letztere Arbeit umfaßte auch eine Berechnung dieser Konturen auf Grund der Theorie der Sternatmosphären; hierzu wurde die elektronische Rechenmaschine G 1 herangezogen.

Mehrere Arbeiten betrafen den Zustand der Materie und das Strahlungsfeld im interstellaren Raum. So berichteten A. Behr und W. Tripp (Göttingen) über neuere Beobachtungen der Polarisation des Lichtes entfernter Sterne durch interstellare Staubwolken filamentartiger Struktur. Das Interesse dieser Messungen beruht insbesondere darauf, daß sie wahrscheinlich Aufschluß geben über die Orientierung interstellarer Magnetfelder: In den filamentartigen Strukturen werden in der Hauptsache parallele Polarisationssebenen beobachtet, d. h. parallele Orientierung wahrscheinlich der Hauptträgheitsachsen der im allgemeinen länglichen Staubbörnchen, die wohl auf ein reichendes interstellares Magnetfeld zurückzuführen ist. H. Zimmermann und A. Weigert (Jena) berichteten über neue Berechnungen des interstellaren Strahlungsfeldes und des Ionisationszustandes des interstellaren Gases. Die speziellen Fragen nach der Temperatur des interstellaren Gases bei großer Dichte, die insbesondere für das Problem der Sternentstehung von Bedeutung sind, behandelte R. Ebert (Göttingen), während P. Wellmann (Hamburg) ein interessantes Modell für das Fortschreiten der Ionisation in der Nebel-