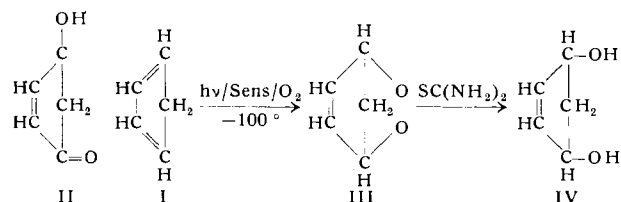


Natrium-Lampen wurden aber bisher für präparative Zwecke nicht verwendet. Da die hierfür interessanten größeren Natrium-



dampflampen, z. B. Philips SO 140 W, nur in etwa horizontaler Brennerlage betrieben werden dürfen, bedienen wir uns dieser Lampen in vertikalen Tauchlampenapparaturen durch folgenden

Kniff: die Lampe wird außerhalb der Apparatur horizontal bis zur Konstanz der elektrischen Daten eingebrannt und dann erst in das Belichtungsgerät eingehängt. Nach der Umsetzung wird die Lampe brennend entnommen, waagrecht gelegt und nach einigen Minuten abgeschaltet. In der obigen Lampen- und Sensibilisatorkombination können mit 140 Watt stündlich bis 4 l O₂ in Quantenausbeuten ≥ 1 übertragen werden, wobei die Reaktionen wegen der weitgehenden Monochromasie der Strahlung besonders einheitlich verlaufen.

David E. Dunlap dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das gewährte Stipendium. — Die Untersuchung wurde ermöglicht durch freundliche Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Farbwerke Hoechst A.-G., wofür herzlich gedankt sei.

Eingegangen am 12. März 1956 [Z 305]

Versammlungsberichte

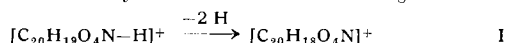
Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft

Berlin, 22. Oktober 1955

Aus den Diskussionsvorträgen:

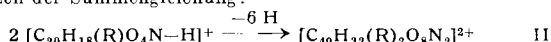
W. AWE, Braunschweig: Der Verlauf von Dehydrierungsreaktionen bei C₉ substituierten Berbin-Derivaten und die Bildung von Bis-berberinen. (Nach Versuchen von C. Hertel und J. Larenz).

Die Dehydrierungen der Berbin-Derivate mit Jod, Quecksilber-(II)-acetat, Platin oder Palladium zeigen interessante Reaktionsverläufe. So wird Desoxy-berberin nach der Gleichung:



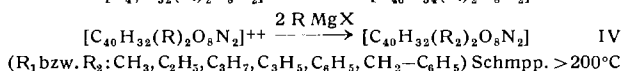
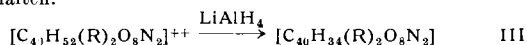
dehydriert, wobei sich die gelben quartären Berberinium-Salze (I) bilden. Liegt am C₉ des Berbin-Ringes nach Umsatz mit Grignard-Reagenzien eine einfache (Freund, Gadamer) oder zweifache (Awe) Substitution vor, werden Abweichungen beobachtet, die man früher übersehen hat.

Die Reaktion verläuft dann, wie unsere mit Quecksilber-(II)-acetat als Dehydrierungsmittel beobachteten Umsetzungen zeigen, nach der Summengleichung:



Die Berbin-Molekel kann also nicht nur intramolekular, sondern auch intermolekular dehydriert werden. Als Verknüpfungspunkte der beiden Berbin-Teile sind die C-Atome 16 anzusehen. Seit jeher gilt das H-Atom am C₁₆ als „beweglich“, obwohl C₁₆ — in der Formel der Base, jedoch vielleicht nicht in der Salzform — an einer Doppelbindung beteiligt ist.

Molekulargewichtsbestimmungen und die Wasserstoffwerte der Verbrennungsanalysen sprechen für die Entstehung der „Bismolekeln“. Die Untersuchungen wurden besonders an den tertiären 9-R, bzw. 9,9-R₁, R₂-Desoxy-berberinen vorgenommen. Diese wurden aus den nach Gleichung II entstandenen quartären Salzen durch Lithium-Aluminiumhydrid (III) bzw. durch erneuten Grignard-Umsatz (IV) als „hochschmelzende“ bistertiäre Basen erhalten.



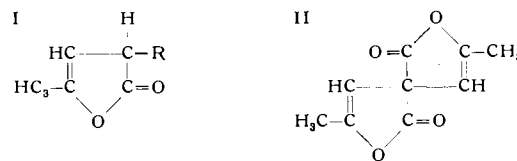
Es gelang bisher nicht, die Doppelbindungen C₁₆=C₁₇ in den „Bismolekeln“ katalytisch zu reduzieren. (Bei R = Allyl wurden nur die Seitenketten abgesättigt). — Die Reduktion mit Zink und Säure führte zu Spaltungen der Bismolekeln, es resultierten die „einfachen“ farblosen 9-R- (bzw. 9,9 R-R)-Dihydro-desoxy-berberine. Zur Erklärung kann man annehmen, daß die Doppelbindungen aus der Stellung C₁₆—C₁₇ wandern und dann auf Grund der Doppelbindungsregel eine ähnliche Spaltung stattfinden kann, wie sie Stoll und Mitarbeiter bei den Sennosiden beobachteten.

Es gelang, einzelne Verbindungen von zwei verschiedenen Ausgangsstoffen (Berberin und 9-Oxyberbin) aus aufzubauen und damit in einem Kreisprozeß die Richtigkeit der angenommenen Formeln und Umsetzungen zu stützen. Durch Methyl-Substituenten am C₁₆ konnte die Ausbildung der Bis-Molekel verhindert und damit die zur C₁₆—C₁₆-Dehydrierung führende Reaktion der am C₁₆ nicht-substituierten Desoxy-berberine indirekt bewiesen werden. (J. Larenz).

O. Hertel stellte erstmals die verschiedenen „hochschmelzenden“ C₆-substituierten R- bzw. R₁R₂-Desoxy-berberine her. J. Larenz erkannte die „Bismolekel“-Struktur und erweiterte die Zahl der vorliegenden Substitutionsprodukte.

K.-E. SCHULTE, Berlin: Eine neue Synthese für ungesättigte Lactone (nach Untersuchungen von K.-Ph. Reiss, I. Mleinek, G. Nimke, K. Schär).

Es wurde beobachtet, daß bei der Decarboxylierung von Mono- und Dipropargyl-malonsäuren nicht immer die entsprechende Essigsäure entsteht. Unter bestimmten Bedingungen erfolgt nämlich Lacton-Ringschluß durch Anlagerung der Carboxyl-Gruppe an die endständige Dreifachbindung und anschließende Wanderung der Doppelbindung in den Ring. Es konnte gezeigt werden, daß dieser Reaktion eine Schwermetall-Katalyse zugrunde liegt, da in Gegenwart geringer Mengen von Schwermetall-Salzen die gleiche Reaktion schon bei schwachem Erwärmen mit starker Wärmetönung verläuft. Bei geeigneter Lenkung der Reaktion lassen sich so aus der Monopropargyl-malonsäure α -Angelica-lacton, aus substituierten Monopropargyl-malonsäuren die entsprechenden Derivate des α -Angelica-lactons (I) in guter Ausbeute gewinnen. Aus der Dipropargyl-malonsäure entstehen unter den gleichen Bedingungen 2 Verbindungen, nämlich Lacton I (R = HC \equiv C—CH₂—) und ein Spiran (II), dessen Konstitution durch Abbaureaktionen und Untersuchungen im UV- und IR-Bereich bewiesen wurde.

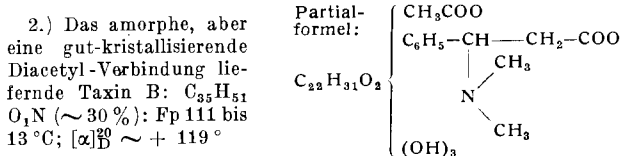
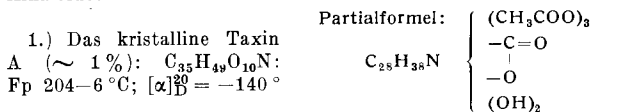


R = H, Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl-

E. GRAF, Würzburg: Zur Chemie des Taxins.

Taxin, das amorphe Alkaloid der Eibe (Taxus baccata) erwies sich elektrophoretisch und chemisch als ein schwer trennbares Gemisch mehrerer sehr labiler Alkaloide. Die Bruttozusammensetzung entspricht stets ziemlich genau der Summenformel C₃₇H₅₁O₁₀N; die von Takahashi aufgestellte Strukturformel ist jedoch widerlegt. Etwa zwei Drittel des Gesamttaxins sind Ester der von Winterstein erstmalig isolierten β -Dimethylamino-hydrozimtsäure. Die Säure ergibt bei alkalischer Hydrolyse quantitativ Dimethylamin und Zimtsäure. Beide Bruchstücke lassen sich nach Wasserdampfdestillation titrimetrisch bzw. UV-spektrographisch bestimmen.

Multiplikative Verteilung des Rohtaxins lieferte drei neue Alkaloide:



3.) Das kristalline Taxin C (Spuren) Fp 221°C, nahe verwandt mit Taxin A.

Das verbleibende Restgemisch besteht aus mindestens vier weiteren Alkaloiden (mittleres Mol.-Gew. 720), die zur Hälfte Ester der Wintersteinschen Säure sind und von denen bisher noch keines völlig rein erhalten wurde.

F. WEISS und W. KELLER, Berlin: Ein Beitrag zur Analytik des Vitamin A (vorgetr. von W. Keller).

Vor- und Nachteile der kolorimetrischen (Antimontrichlorid, Glycerin-dichlorhydrin), spektrophotographischen und biologischen Vitamin-A-Bestimmungsmethoden wurden diskutiert. Für eine zuverlässige quantitative Erfassung des Vitamins im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium wurde die Möglichkeit einer polarographischen Bestimmung geprüft. Jodiertes Vitamin A ist — analog dem Carotiniodid — unter geeigneten Bedingungen an der Tropfelektrode oxydierbar und verursacht somit eine anodische Stufe. Die Stufenhöhen stellen eine Funktion zur Konzentration des Vitamins dar. Die Arbeitsvorschrift sowie das Erstellen von Eichkurven wurde besprochen. Die Bestimmung, die nur sehr kleine Reagensmengen erfordert, erfolgt in einem wasserfreien Medium und benötigt, einschließlich der Vorbereitung der Lösung, nur wenige Minuten. Wenn man ein Drittel der Galvanometerempfindlichkeit des Heyrovsky-Mikropolarographen ausnützt, sind 5 µg Vitamin A (0,22 mg-proz. Lösung) bei der Auswertung der photographisch registrierten Kurve (des Polarogramms) noch gut ausmeßbar. Es wurde über Gehaltsbestimmung von Vitamin-A-Präparaten und Lebertran mit dieser Methode berichtet. Wegen der relativ geringen Spezifität dieser polarographischen Bestimmung muß das Untersuchungsmaterial gereinigt werden. Um den Vitamin-A-Gehalt von Konzentraten zuverlässig zu erfassen, wird der unverseifbare Rückstand in Methanol gelöst und polarographiert. Bei Lebertran muß das Unverseifbare chromatogra-

phisch aufgetrennt werden. Abschließend wurde darauf hingewiesen, daß sich diese neue Methode der Vitamin-A-Bestimmung durch Zeit- und Materialersparnis auszeichnet und sich deshalb als Serienbestimmungsmethode gut eignet.

L. B. SABIERS, Berlin: Beitrag zur Bestimmung der Tocopherole in Arzneimittelnzubereitungen auf potentiometrischem Wege.

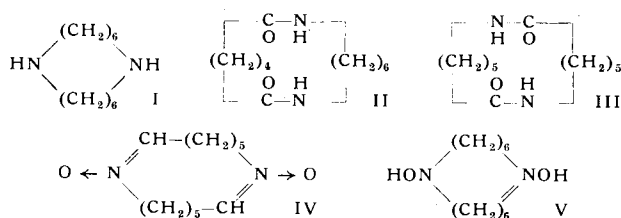
Es wurde über eine Schnellmethode zur Erfassung der E-Vitamine oder Tocopherole berichtet, die bei guter Genauigkeit geringen Zeitaufwand erfordert. Bei diesem Verfahren sollte es sich um die Bestimmung der E-Vitamine, nicht um die Erfassung der Vitamin-E-wirksamen Substanz handeln, wie sie bereits von verschiedenen Autoren beschrieben wurde. Die eventuell biologisch wirksamen Abbauprodukte der Tocopherole wurden nicht berücksichtigt. Es wurde als erstes die Isolierung des Tocopherols von den Ballaststoffen durch Extraktion mit Äther sowie die Aufspaltung der Tocopherolester geschildert. Anschließend wurde über die Bestimmung des isolierten Tocopherols berichtet. Bereits bekannte Verfahren wurden diskutiert. Als am geeignetsten erwies sich die oxydimetrische Methode von M. Kofler, mit Cerisulfat, die zu einem potentiometrischen Verfahren modifiziert wurde. Als Meßanordnung wurde die direkte Schaltung gewählt und ein einfacher Titrierautomat mit Einkurvenschreiber und präzise arbeitender, Zeitmengen-proportionaler Dosiervorrichtung für die Meßlösung entwickelt. Die Kurve mit Wendepunkt zeichnet sich selbsttätig auf und erlaubt die nachträgliche Auswertung. Mit der augenblicklich verwendeten Anordnung können Tocopherol-Mengen bis zu 10 mg erfaßt werden. Die erhaltenen Werte schwanken um 3 %, was auf das zur Zeit benutzte Registriergerät zurückzuführen ist. Es wird erwartet, daß sich die Fehlerbreite mit anderen Schreibern wesentlich verringert. [VB 767]

Rundschau

Die Synthese von Coffinit, U_3O_8 , einem kürzlich gefundenen neuen Uranmineral, beschreiben H. R. Hoekstra und L. H. Fuchs. Je 1 mMol UCl_4 und Na-Metasilicat werden in wäßriger Lösung mit Natronlauge versetzt, bis in der Nähe des Neutralpunktes ein steifes Gel entsteht. Bei pH 8–10 wird unter N_2 zentrifugiert und anschließend in einem Quarzbombenrohr 4–5 Tage auf 250 °C zwecks Kristallisation erhitzt. Das synthetische Mineral liegt, verunreinigt mit Quarz oder Cristobalit, in Form bläulichgrüner tetragonaler Kristalle vor. Gitterdimensionen: natürliches Mineral, $a = 6,93$, $c = 6,30$; synthetisches, $a = 6,977$, $c = 6,307$, Brechungsindex 1,83–1,85. Synthetischer Coffinit ist beim Erhitzen auf 700 °C im Vakuum mindestens 5 h beständig. [Science [Washington] 123, 105 [1956]]. —Ma. (Rd 72)

Die Isolierung eines neuen Azulens, Carioazulen, beschreiben N. B. Gonsalves, M. A. Reis Cavalanti und D. Paiva. Bei der Fraktionierung der Kohlenwasserstoffe des Copaivabalsams wurde eine blaue Fraktion, $\text{Kp}_{0.2}$ 130–136 °C, gefaßt, die die typischen Reaktionen eines Azulens zeigte. Die gleiche Verbindung konnte auch durch Dehydrierung von Caryophyllen mit S oder Pd bei 280–290 °C im Autoklaven oder mit Se-Asbest bei 200 °C unter normalem Druck (schlechte Ausbeute) erhalten werden. Die Reindarstellung gelang durch Säurebehandlung, Überführung in das Trinitrobenzol-Derivat (Fp 145–147 °C) und Passage durch Al_2O_3 . Während die bekannten Azulene sich vom Cyclopentano-cycloheptan ableiten, entsteht Carioazulen aus dem Cyclopentano-cyclooctan-Grundkohlenwasserstoff Cloven. [Nature [London] 177, 145 [1956]]. —Ma. (Rd 47)

Die Synthese eines makrocyclischen Diamins, 1,8-Diaza-cyclo-tetradecan, beschreibt M. A. Th. Rogers. Die Darstellung des Diamins I gelingt auf drei Wegen: 1.) Reduktion des cyclischen Nylon-6,6-Monomeren II mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran; 2.) Reduktion des cyclischen Caprolaktamdimeren III wie vorstehend;



3.) N-Oxyhexamethylenimin $(\text{CH}_2)_6 > \text{NOH}$, gibt bei O_2 -Einwirkung das Dimere IV, in Gegenwart von Hydrochinon neben IV dessen Hydrochinon-Addukt, die bei Reduktion mit Adams-Kon-

takt in Verbindung V übergehen. Hydrierung von V mit Raney-Ni liefert in Eisessig ebenfalls I; starke Base, Kp_{12} 145 °C, Dipikrat, Fp 248 °C, Dihydrochlorid, Fp 315–319 °C. [Nature [London] 177, 128 [1956]; vgl. ebenda 177, 126, 127 [1956]]. —Ma. (Rd 45)

Der Nachweis der β -Oxäthylamine, wichtiger Komponenten oberflächenaktiver Substanzen, gelingt durch Pyrolyse mit Na-Chloracetat nach M. J. Rosen. β -Oxäthylamine werden durch Na-Chloracetat beim Erhitzen in Tetraäthylenglykol-dimethyläther unter Bildung von Betainen quaternisiert: $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{COO}^-$. Letztere geben bei der Pyrolyse Acetaldehyd, der in einer Nitroprussid-Na-Lösung aufgefangen wird, wobei eine intensive Blaufärbung entsteht. Eine leichte Blaufärbung soll nach 10 min Stehen in ein intensives Blau übergehen. Verschwindet die Färbung oder blaßt sie aus, dann ist der Nachweis negativ. Die einfachste Verbindung der Reihe, Äthanolamin, reagiert nicht. [Analytic. Chem. 27, 114 [1955]]. —Ma. (Rd 48)

Der Abbau von Heparin durch Bakterien wurde erstmals durch A. N. Payza und E. D. Korn beobachtet, und zwar durch ein Bodenbakterium, das durch Passagen in flüssigen Nährmedien mit 0,1 % Heparin angereichert und als Reinkultur isoliert worden war. Dieses aerobe, Gram-negative, nicht-Sporen-bildende, bewegliche und auf Silicagel citronengelbe Kolonien erzeugende Stäbchen, das wahrscheinlich unter die Flavobakterien eingeordnet werden muß, kann Heparin als einzige C-, N- und S-Quelle verwerten. Ruhende Bakterien zersetzen Heparin unter Abspaltung von Glucosamin und Freisetzung reduzierender und mit Perjodat reagierender Gruppen. Während aerob Phosphat notwendig ist und das pH -Optimum rund 6,5 beträgt, verläuft der Abbau unter anaeroben Bedingungen in Abwesenheit von Phosphat und bei einem optimalen pH -Wert von etwa 8,5. [Nature [London] 177, 88 [1956]]. —Mö. (Rd 71)

Über die Synthese von Alkyl-thiolacrylaten und deren Polymerisation berichten C. S. Marvel, S. L. Jacobs, W. K. Taft und B. G. Labbe. Die Darstellung der Alkyl-thiolacrylate gelingt über die α,β -Dibrom-thiolpropionsäure-alkylester (aus Säurechlorid + Mercaptan, Ausbeute 66–75 %) durch deren Enthalo-genierung mit NaJ (34–72 %) in einer Ausbeute von 25–45 %. Die Ester besitzen einen unangenehmen Geruch und siedeln höher als die O-Analogen. Sie polymerisieren leicht in Gegenwart von Benzoylperoxyd oder Persulfat unter Bildung klarer plastischer Massen, die höhere Erweichungspunkte als die entspr. Polyacrylate aufweisen und mischpolymerisieren leicht mit den gewöhnlichen Vinylmonomeren, wie Styrol, Acrylnitril, Vinylacetat, Methyl-