

Aus Oxindol-Verbindungen lassen sich über die Thio-oxindol-Derivate durch Behandeln mit Raney-Nickel Indol-Abkömmlinge erhalten. (3-Benzylloxindol, 3-Benzylindol. Ausb. 70% d.Th.).

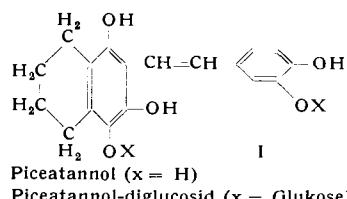
[VB 10]

GDCh-Ortsverband München

am 11. Februar 1958

W. GRASSMANN, München: Die Konstitution des Gerbstoffes der Fichtenrinde.

Hauptbestandteil des Gerbstoffes der Fichtenrinde sind Glucoside, die sich von einem Aglucon der Formel I (Piceatannol) ableiten. Sie repräsentieren einen neuen Typ kondensierter Gerbstoffe. Die Bindungsstellen der beiden Glucosid-Reste in der Haupt-



komponente konnten endgültig festgestellt werden. Unter Einwirkung von Mineralsäure und von dehydrierenden Enzymen erfolgt Kondensation zu höhermolekularen Verbindungen, wobei im letzteren Falle offenbar Chinone als Zwischenprodukte durchlaufen werden¹⁾.

[VB 17]

GDCh-Ortsverband Nordbayern und Gießen

am 30. Januar und 11. Februar 1958

F. BOHLMANN, Braunschweig: Konstitution und Synthese natürlich vorkommender Polyine²⁾.

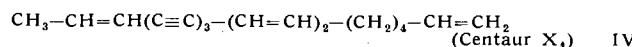
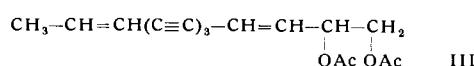
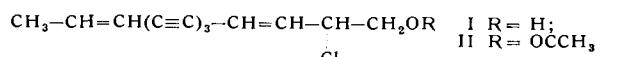
Nach einem Überblick über die bisherigen Ergebnisse³⁾ werden die neuen Resultate besprochen.

¹⁾ Näheres vgl. Chem. Ber. 89, 2523 [1956]; 90, 1125, 2416 [1957]; 91, 134, 141 [1958] u. Leder 8, 222 [1957].

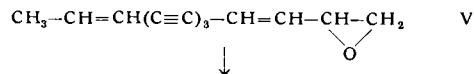
²⁾ Aus Vorträgen in Leverkusen-Bayerwerk, Erlangen und Gießen.

³⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 69, 676 [1957].

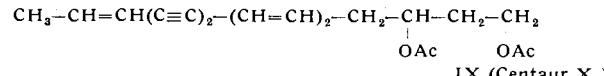
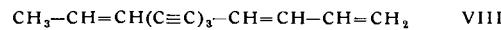
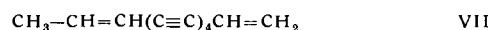
Die Untersuchung der Polyine der Gattung *Centaurea L.* (Kornblumen) ergab, daß die Sektion *Centaureum* andere Polyine enthält als die übrigen untersuchten Vertreter dieser Gattung. Die Konstitutionsaufklärung der Polyine aus den Wurzeln von *C. ruthenica*, die zur Sektion *Centaureum* gehört, ergab folgende Strukturen:



I und II wurden über das Epoxid V und das Glykol, das auch aus III erhalten wurde, zum synthetisch dargestellten Aldehyd VI abgebaut:



I und II sind die ersten Polyine, die Halogen enthalten. Von den Polyinen aus den übrigen untersuchten Sektionen der Gattung *Centaurea L.* wurden folgende Verbindungen aufgeklärt:



(Centaur X₂)



trans trans X

trans cis XI

VIII, X und XI wurden synthetisch dargestellt. [VB 12]

Rundschau

Der Nachweis von ^{54}Mn in radioaktiven Niederschlägen. Proben aus der Gegend von Eniwetok, die während der dortigen Versuchsexplosionen gesammelt wurden, zeigten bei der Untersuchung ihres γ -Spektrums ca. 1 Jahr später eine Linie bei 840 keV, die bei den Spaltprodukten dieses Alters nicht vorkommt. Die Vermutung, daß es sich um induzierte ^{54}Mn -Aktivität handelt, wurde von *W. H. Shipman, P. Simone und H. V. Weiss* durch chemische Abtrennung bestätigt. Nach Zugabe von Trägermaterial zu der gelösten Probe wurde das Ganze mit NaClO_3 oxydiert, das unlösliche MnO_2 reduziert und mit NaHSO_3 und HCl gelöst, die Lösung mit basischen Eisen(II)-acetat gereinigt, um unerwünschte Elemente auszuscheiden. Schließlich wurde das Mn als MnNH_4PO_4 niedergeschlagen und zu Pyrophosphat erhitzt zur Bestimmung der Ausbeute. Der resultierende Niederschlag wurde auf sein γ -Spektrum untersucht. Die Mn-Aktivität betrug ca. 40 % der Gesamtaktivität der Probe. Nach überschlägigen Rechnungen ist bei der Explosion eine Mn-Aktivität in der Größenordnung Megacurie erzeugt worden, wahrscheinlich durch die Reaktionen ^{55}Mn (n, 2n) und ^{54}Fe (n, p). (Science [Washington] 126, 971 [1957]. — Schu.) (Rd 44)

Mikrobestimmungen von Schwefel führen *M. Veteřa* und *D. Šnobl* folgendermaßen aus: Die Substanz wird in einem mit Quarzritten versehenen Quarzrohr bei etwa 700 °C im O_2 -Strom verbrannt. Die Schwefeloxide setzen sich in einem an das Verbrennungsrohr anschließenden abnehmbaren, mit Ag-Wolle gefüllten Absorptionsröhren, das auf 450 °C geheizt wird, zu Ag_2SO_4 um. Dieses wird mit heißem Wasser eluiert und Ag^+ titrimetrisch mit NH_4SCN und Fe^{3+} als Indikator bestimmt. Analysezeitdauer 60 min; Genauigkeit $\pm 0,3\%$ bei einem S-Gehalt von 20 %. Mit der Methode läßt sich Schwefel in Substanzen bestimmen, die gleichzeitig Stickstoff, Halogen, Phosphor, Quecksilber und Alkalimetalle enthalten sowie Ba, Pb, Mg oder Ag. Für letztere wurde gefunden, daß Vanadinpentoxyd bei 1200–1300 °C alles SO_3 aus diesen Sulfaten in wenigen Minuten verdrängt. (Mikrochim. Acta [Wien] 1958, 28). — Gā. (Rd 35)

Phthalane mit eingebauten Äthylen- und Methylen-Brücken als Lösungsmittel für die Kryoskopie empfiehlt *J. Pirsch*. Die Herstellung von Phthalanen mit eingebauten Äthylen- und Methylen-Brücken gelingt sehr leicht aus den entspr. 1,4-Diolen, z. B. durch Erhitzen mit wäßriger Oxalsäurelösung. Die Brückenverbindungen der Phthalane sind auf Grund ihres sphärischen Baues durch sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen ausgezeichnet und stellen infolge ihrer chemischen Indifferenz und entassoziiierenden Wirkung als Lösungsmittel eine wertvolle Bereicherung für die Kryoskopie dar. Beispiele: cis-3,6-Endoäthylen-hexahydrophthalan, Fp 112 °C, molare Fp-Erniedrigung Eg 47,0; α -cis-3,6-Endoäthylen- Δ^4 -tetrahydrophthalan, Fp 56 °C, Eg 80,0; α -cis-3,6-Endomethylen-hexahydrophthalan, 113 °C, Eg 40,7; α -cis-3,6-Endomethylen- Δ^4 -tetrahydrophthalan, 94 °C, Eg 48,3. (Mh. Chem. 88, 578 [1957]). — Ma. (Rd 13)

Strunzit, ein in den letzten Jahren in den USA und in Deutschland (Hagendorf, Bayern) gefundenes neues Mineral, kommt in der Zusammensetzung der Formel $\text{Mn}^{II}\text{Fe}^{III}_{2}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ sehr nahe. Es bildet strohgelbe bis bräunlichgelbe Kristalle von monokliner Symmetrie. Die Raumgruppe ist wahrscheinlich C 2/c. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle. Dichte 2,47 bis 2,56 (Mittel 2,52), a_0 9,80; b_0 18,06; c_0 7,34; β 100 ° 10'; $a_0 : b_0 : c_0 = 0,543 : 1 : 0,406$. Die optischen Eigenschaften des Materials von gleichen und von verschiedenen Fundorten wechseln etwas; Hagendorf: $n\text{X} = 1,619$; $n\text{Y} = 1,670$, $n\text{Z} = 1,720$, $Z \Delta e = 10^\circ$. (Cl. Frondel, Naturwissenschaften 45, 37 [1958]). — Ma. (Rd 54)

Die photometrische Bestimmung von Eisen in Ton und Kalkstein ist sehr einfach nach *P. F. Lott* und *K. L. Cheng* möglich. Von der nach Aufschluß mit Alkalicarbonatschmelze oder mit Säuren und Entfernung der Kieselsäure erhaltenen Lösung der Probe wird ein aliquoter Teil mit einem Überschuß an Äthyldiamin-tetraessigsäure, Ammoniak und H_2O_2 versetzt. Nach Auffüllen auf ein bekanntes Volumen wird die Extinktion der erhaltenen farbigen Lösung bei 520 m μ gemessen. Die Äthyldiamin-tetraessigsäure

hält einmal alle in Frage kommenden Ionen beim Alkalisch-machen in Lösung, zum anderen bildet sie bei Anwesenheit von H_2O_2 mit Eisen einen farbigen Komplex, der zur Bestimmung dient. Z. B. gibt man bei einem 0,05 g der Einwaage entsprechenden Anteil der Probelösung, die 1–2,5 mg Fe enthält, 10 ml einer 0,1 m Lösung des Di-Natriumsalzes der Äthyldiamin-tetraessigsäure, 3 ml 14 m Ammoniak und 4 ml 30 proz. H_2O_2 hinzu, füllt auf 25 ml auf und mißt in 1-cm-Küvetten. Die normalerweise in Tonen und Kalksteinen vorkommenden Elemente stören nicht. Größere Mengen Cr müssen durch Abrauchen als Chromylechlorid beseitigt werden, Co ist durch Zugeben von KCN zu maskieren. (Analytic. Chem. 29, 1777 [1957]). – Bd. (Rd 43)

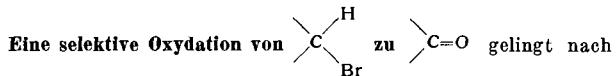
Rd 43)

„Snake-cage“-Harze, eine neue Klasse von Polyelektrolyten, stellten M. J. Hatch, J. A. Dillon und H. B. Smith her. Es sind vernetzte Polymersysteme, die physikalisch gebundene Linearpolymere enthalten. Die vernetzte Harzgrundsubstanz bildet eine Käfigstruktur, in der lange lineare Polymere verflochten sind. Lösungsmittel können dieses Gemisch nicht trennen, sondern nur zum Quellen bringen. Die Herstellung gelingt durch Polymerisation eines anionischen Monomeren, wie Acrylsäure, innerhalb eines Anionenaustauschharzes, wie Dowex 1, wobei sich amphoter Polyelektrolytharze bilden. Diese adsorbieren aus wäßriger Lösung sowohl Kationen wie Anionen in lockerer Form. Die adsorbierten Ionen können mit Wasser wieder ausgewaschen werden. Die Harze eignen sich z. B. zum Abtrennen gelöster Salze von Nichtelektrolyten aus wäßriger Lösung, zur Trennung von Metallionen oder Anionen. Da als Lösungsmittel nur Wasser dient, ist diese Trennmethode häufig wirtschaftlicher als der Ionenaustausch. (Ind. Engng. Chem. 49, 1812 [1857]). —Ma. (R 7,

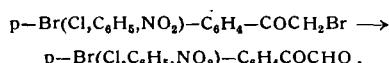
(R 7,

Neue trimere Phosphornitrid-dihalogenide synthetisierten R. G. Rice, L. W. Daasch, J. R. Holden und E. J. Kohn. $P_3N_3Cl_5Br$, Fp 122,5–123,5 °C, entsteht bei der Umsetzung von PCl_5 mit NH_4Br in siedendem Tetrachloräthan neben Br_2 in 20 % Ausbeute. Es ist eine kristallisierte, in den Eigenschaften ($PNCl_2)_3$ ähnliche Verbindung. $P_3N_3Cl_4Br_2$ wird durch Reaktion eines PCl_5 – PBr_3 -Gemischs (Molverh. 2:3) mit NH_4Cl in siedendem Tetrachloräthan erhalten; Kristalle, Fp 132,5–135 °C (aus Benzol). Umsetzung von PCl_3 – Br_2 (1:1) mit NH_4Br in siedendem Tetrachloräthan liefert $P_3N_3Cl_2Br_4$, Fp 167–167,5 °C (aus Benzol). Alle Verbindungen kristallisieren, wie röntgenographische Messungen ergaben, orthorhombisch. Die trimere Struktur wird durch Röntgenbeugungs- und IR-Messungen bestätigt. (J. inorg. nuclear Chem. 5, 190 [1958]). — Ma. (Rd 50)

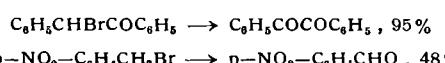
Rd 50}



N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand und W. M. Weaver durch Lösen des Halogenids in Dimethylsulfoxid und mehrstündigem Stehenlassen bei Raum- oder leicht erhöhter Temperatur. Beispiele:



Ausheute 84 % (69, 85, 72):



Benzylbromid-Derivate reagieren schlechter und erfordern das Arbeiten in Acetonitril bei höherer Temperatur. (J. Amer. chem. Soc. 79, 6562 [1957].) — Ma. (Rd 39)

Rd 39)

Eine einfache Methode zur Herstellung von Alkyldiboranen beschreiben Th. Wartik und R. K. Pearson. Sie besteht in der Umsetzung von NaBH_4 mit Olefinhalogenid in Polyäther-Lösungen. Bei 12 std. Stehenlassen einer Lösung von NaBH_4 in Tetraäthylen-glykol-dimethyläther mit Vinylbromid (Raumtemp.) entsteht nach:



Diäthyl-diboran (Ausbeute 72 %); aus Allylbromid Dipropyl-diboran (80 %). Bei Vinyl-trichlor-silan tritt Spaltung der Si-C-Bindung unter SiH_4 -Bildung ein. (J. inorg. nuclear Chem. 5, 250 [1958]). — Ma. (Rd 51)

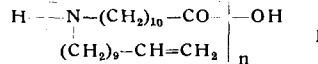
Rd 51)

Die Fällung von Hemicellulosen, bestimmten Polysacchariden (Mannan, Xylan) und Polyuroniden aus 1–6 n NaOH gelingt nach G. Jayme und D. Brünning mit geringen Mengen bestimmter Fe-Komplexe, wie Na-Salzen der Tartrato-eisen(II)-säure, $[C_6H_5O_4]_n$

[Fe]Na (braun) und $[(C_4H_2O_6)_3Fe] Na_6$ (grün), ganz oder teilweise, während Cellulose und bestimmte Polysaccharide in alkalischer Lösung sich in solchen Komplexen auflösen. Erst im Überschuß der Komplexe gehen schließlich auch die genannten Gruppen in Lösung. Die Komplexe eignen sich daher zur einfachen Trennung und Isolierung bestimmter Kohlenhydrate. Die Zusammensetzung der Xylan- und Mannan A- und B-Komplexe bzw. des Alginsäure-Komplexes ist ca. 3:1:3:1 bzw. 5:1:3:1 (Na, Fe, Polysaccharid-Einheiten, Weinsäure). (Naturwissenschaften 45, 39 [1958]). — Ma. (Rd 52)

(Rd 52)

Die Herstellung eines neuen Polykondensats vom Polyamid-Typ aus einer Äthylen-aminosäure beschreiben G. Champetier, B. Chauvel und M. Lavalori. Undecen-(10)-amin (aus NH_4 -Salz der Undecen-(10)-säure; Benzoyl-Derivat, $\text{Fp } 43,5\text{--}44,5^\circ\text{C}$) wird mit 11-Brom-undecansäure zu $\text{N}(\omega\text{-Undecenyl})\text{-11-amino-undecansäure, C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2\text{N}$, $\text{Fp } 120\text{--}121^\circ\text{C}$, umgesetzt. Beim Erhitzen die-

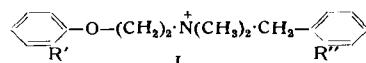


ser Säure auf 210 °C in inerter Atmosphäre tritt glatt Polykondensation unter Bildung eines Polyamids (I) mit ungesättigten Seitenketten ein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 246, 428 [1958]). — Ma-

(Bd. 53).

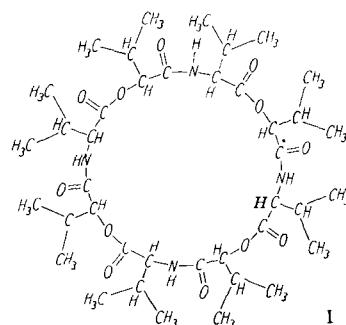
Die Umwandlung von p-Toluolsulfonaten in Fluoride untersuchten *E. D. Bergmann* und *I. Shahak*. Diese findet bei der Umsetzung mit KF in Diäthyenglykol statt, wobei, wenn möglich, das entstehende Fluorid kontinuierlich abdestilliert wird. KF wird in 50 proz. Überschuß angewendet. Die Lösungsmittelmenge soll das Ausgangsmaterial bei 50 °C lösen. Die Ausbeuten betragen 75 bis 90 %. Hergestellte Verbindungen: n-Hexylfluorid, Kp 93 °C, Ausbeute 90 %; n-Octylfluorid, Kp 142 °C, 90 %; 2,2-Dimethyl-4-fluormethyl-1,3-dioxolan, Kp 126–127 °C, 90 %; Fluor-acetonitril, Kp 80 °C, 30 % (Polymerebildung); Fluor-propionsäure-äthylester, 122 °C, 75 %. Gegenüber den Methansulfonaten haben die p-Toluolsulfonate den Vorzug der leichteren Herstellbarkeit in guten Ausbeuten. (Chem. and Ind. 1958, 157). — Ma. (Rd 55)

Eine neue Gruppe von Anthelmintica, die speziell auf parasitische Nematoden des Verdauungstrakts von Säugetieren wirken, beschreiben F. C. Copp, O. D. Standem, J. Scarnell, D. A. Rawes und R. B. Burrows. Es sind Verbindungen vom Typ I, $R' = H, CH_3, Cl, R'' = H, CH_3, Cl$. Solche mit $R' = NO_2$ oder Br , und $R'' = Br$ zeigen schwächere Wirksamkeit. Die Verbindungen besitzen ein



breites Wirkungsspektrum: *Nematospirodes dubius* (Maus), *Nemalodirus* sp., *Haemonchus contortus*, *Trichostrongylus axei*, *Cooperia curticei*, *Ostertagia* spp. (Schaf), *A. caninum* (Hund, Katze). (Nature [London] 181, 179 [1958]). — Ma. (Rd 40)

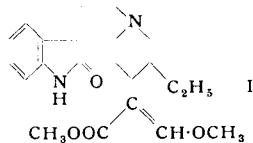
Amidomycin, ein neues, vorzugsweise gegen Hefen wirksames Antibiotikum, wurde aus einer unbekannten *Streptomyces*-Spezies von L. C. Vining und W. A. Taber isoliert. Die Verbindung (I) gibt bei alkalischer Hydrolyse eine Oxsäure, $C_{10}H_{10}O_4N$, die bei Destillation 3,6-Diisopropyl-2,5-diketomorpholin bildet, dessen Hydrolyse $\nu(-)-$ Valin (II) und $\nu(-)-\alpha$ -Hydroxy-isovaleriansäure (III) liefert. I besteht aus je 4 Mol II und III, die wechselnd durch



Ester- und Amid-Bindungen zu einem 24-gliedrigen Ring verbunden sind. Ich ist nahe mit dem Antibioticum Valinomycin verwandt, das ebenfalls einen 24-gliedrigen Ring darstellt. (Canad. J. Chem. 33, 1109 [1957]). — Ma. (Rd 9)

α -Diäthylamino-2-vinylacetanilid wurde von *B. Lüning* aus 2-Nitrostyrol dargestellt und auf seine Wirksamkeit als Lokalanästhetikum durch subkutane Einspritzung am Menschen untersucht. Die Dauer der Wirksamkeit wurde zu 30 % kürzer als die von Xylocain gefunden. Die dos.let. beträgt 0,041 g/kg für weiße Mäuse und ist damit von gleicher Größe wie die des Xylocains. (Acta Chem. Scand. 11, 959 [1957]). — Ost. (Rd 18)

Die Konstitution von Rhyncophyllin, einem Rubiaceen-Alkaloid, klärten *J. C. Sealon* und *L. Marion* auf. Rhyncophyllin (I), $C_{22}H_{28}O_4N_2$, gibt mit verd. HCl Rhyncophyllal (II), $C_{19}H_{24}O_2N_2$, das eine Aldehyd-Gruppe enthält und mit NaBH₄ zu Rhyncophyllol, dieses mit LiAlH₄ weiter zu Dihydrodesoxyrhyncophyllol, $C_{19}H_{28}ON_2$, reduziert wird. Reduktion von II nach Wolff-Kishner führt zu Rhyncophyllan, $C_{19}H_{26}ON_2$, dessen Dehydrogenierung

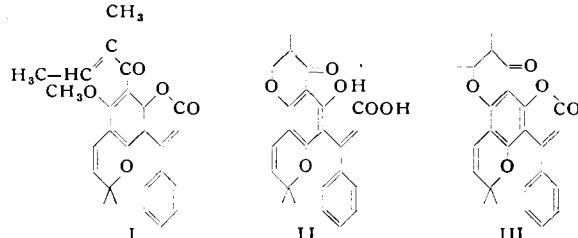


über Pd-Kohle zu 3,4-Diäthylpyridin. Bei der direkten Dehydrogenierung von Rhyncophyllal entsteht β -Collidin. Aus diesen und anderen Befunden wurde Konstitution I abgeleitet. (Canad. J. Chem. 35, 1102 [1957]). — Ma. (Rd 8)

Über die Spaltung aromatischer und heterocyclischer Ringe durch Ultraschall berichten *D. L. Currell* und *L. Zechmeister*: Benzol, Brombenzol, Phenol, Tropolon, Pyridin, Pyrazin und Pyrrol bilden bei Ultraschallbestrahlung (200–250 Watt; 600–1000 kHz; 5–50 h; Zimmertemperatur) Acetylen, bzw. bei N-haltigen Verbindungen HCN, die durch einen Argon- oder Stickstoff-Strom in $Cu(NO_3)_2/NH_3$ -Lösung (für C_2H_2) bzw. in KOH-Lösung (für HCN) eingeleitet werden. Ist während der Reaktion $AgNO_3$ zugegen, so fällt ein Gemisch von Ag-halogenid, -cyanid, und -acetylid. Eigentümlicherweise werden einige Reaktionen durch Argon-Atmosphäre beschleunigt, besonders in Gegenwart von $AgNO_3$. Insgesamt ist die Ausbeute an Spaltprodukten in Gegenwart von Silber größer, wahrscheinlich weil sich durch Ausfallen von Ag-acetylid das Acetylen Folgereaktionen entzieht. (J. Amer. chem. Soc. 80, 205 [1958]). — GÄ. (Rd 56)

Inhaltsstoffe des Neutralanteils von frischem Baldrian (*Valeriana officinalis*) charakterisierten *A. Stoll*, *E. Seebek* und *D. Stauffacher*. An einer Siliagelsäule wurde der Neutralfettanteil in eine mit Petroläther und eine mit Essigester eluierbare Fraktion zerlegt. Die mit Petroläther eluierbare Fraktion wurde nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Das Destillat wurde mit Girard-Reagens T in eine Ketonfraktion und eine Hauptfraktion zerlegt. Aus der Ketonfraktion wurden Valeronon $C_{15}H_{26}O$ und Valerenon $C_{15}H_{22}O$ isoliert. In der Hauptfraktion wurden α , β , γ - und δ -Valein sowie zwei Alkohole ($C_{15}H_{26}O$) nachgewiesen, von denen einer als Maali-Alkohol angesprochen werden kann. Ferner konnten ein kristallisiertes Phenol $C_{13}H_{12}O$ („Valerianophenol“) sowie Acetyl-1-borneol, Acetyl-1-myrrhenol und Isovaleryl-1-myrrhenol isoliert werden. Im Destillationsrückstand wurden durch Craig-Verteilung β -Sitosterin sowie zwei Isovaleryl-ester gefunden. Bei den Estern konnte die Säure beim Verseifen isoliert werden. (Helv. chim. Acta 40, 1205 [1957]). — Ost. (Rd 20)

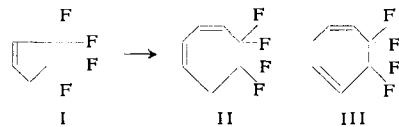
Die Konstitution von Calophyllolid, Calophyllsäure und Inophyllolid, Inhaltsstoffen aus dem Öl der Nüsse von *Calophyllum inophyllum*, einem in Madagaskar heimischen Baum (*Guttiferae*), klärte *J. Polonsky* auf. Calophyllolid (I), $C_{25}H_{22}O_5$, Fp 128 °C, ist ein ungesättigtes Lacton, dessen Verseifung Calophyllonsäure,



$C_{25}H_{24}O_6$ gibt, Calophyllsäure (II), $C_{25}H_{24}O_6$, Fp 218 °C, eine ungesättigte Säure und Inophyllolid (III), $C_{25}H_{22}O_5$, Fp 188 °C, ein Lacton. Abbaureaktionen und spektrographische Untersuchungen ergeben die Konstitutionen I, II und III. (Bull. Soc. chim. France 1957, 1079). — Ma. (Rd 14)

Eine einfache Unterscheidung von Papaverin und Narcotin beschreiben Le Kum Tatt und C. G. Farmilo. Die Lösung beider Alkalioide in Chloroform wird mit n/10 Salzsäure und einer wäßrigen 2 proz. Lösung von Reinecke-Salz 1/2 h geschüttelt. Lediglich Papaverin bildet einen schwerlöslichen Niederschlag, der abfiltriert wird. Im Filtrat wird die rote organische Phase abgetrennt und mit einer 1 proz. wäßrigen Silbernitrat-Lösung geschüttelt. Die organische Phase wird erneut abgetrennt und liefert beim Eindunsten farblose Kristalle von Narcotin. (Nature [London] 180, 1288 [1957]). — Ost. (Rd 16)

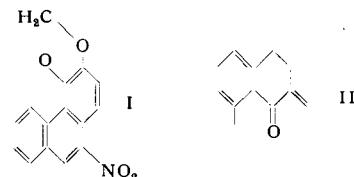
Eine neue Tropolon-Synthese wurde im Central Research Department der Firma E. I. DuPont de Nemours and Co. gefunden. Das Tetrafluor-äthylen-Addukt von Cyclopentadien (I) wurde der Pyrolyse bei 700–750 °C und 5 mm Hg unterworfen. Hierbei entstehen 5,5,6,6-Tetrafluor-1,3-cycloheptadien (II) und 6,6,7,7-Tetrafluor-1,4-cycloheptadien (III), die durch fraktionierte Destilla-



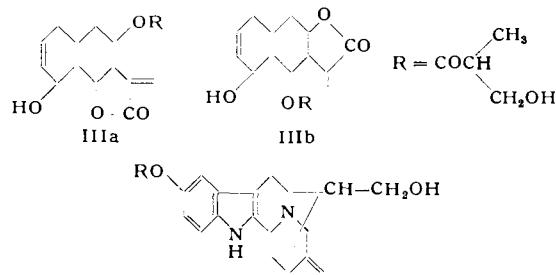
tion und Gaschromatographie aus dem Pyrolysat isoliert wurden (50 % Ausbeute). Durch Hydrolyse der Heptadiene entsteht Tropolon (70 % Ausbeute). (J. Amer. chem. Soc. 80, 245 [1958]). — Ost. (Rd 49)

2-O-Methyl-L-fucose wurde erstmals in der Natur als Bestandteil von Polysacchariden aus Pfauenblättern von *J. D. Anderson*, *P. Andrews* und *L. Hough* bei der Hydrolyse in geringer Menge nachgewiesen. Aus 350 g trockenen Blättern wurden insgesamt 15 mg isoliert. Der Nachweis gelang sowohl rein chemisch als auch durch Vergleich des RF-Wertes mit dem der reinen Substanz. (Chem. and Ind. 1957, 1453). — Ost. (Rd 17)

Pflanzeninhaltsstoffe. Die Konstitution von Aristolochiasäure (I), einem Inhaltsstoff der Wurzeln von *Aristolochia clematitis* L. (Osterluzei), fanden *M. Pailer* und *A. Schleppnik* als 3,4-Methylenedioxy-10-nitrophenanthrenkarbonsäure-(1). (Mh. Chem. 88, 366 [1957]). — Die Struktur des Sesquiterpens Germacron klärten *I. Ognjanoff*, *D. Ivanoff*, *V. Herout*, *M. Horák*, *J. Pliva* und



F. Šorm auf. Germacron (früher Germacrol), die kristallisierte Komponente des *Geranium macrorhizum*-Öls (Storchschnabel), hat auf Grund älterer und einer Reihe neuer Befunde die Konstitution II. (Chem. and Ind. 1957, 820). — Den Aufbau von Arctiopicrin, einem Compositen-Lacton, klärten *M. Suchý*, *M. Horák*, *V. Herout* und *F. Šorm* auf. Arctiopicrin ist ein in *Arctium minus Bernh.* (Klette) vorkommendes Lacton, $C_{19}H_{28}O_6$. Zusammen mit den Ergebnissen anderer Abbauversuche lässt sich für Arctiopicrin Konstitution IIIa oder IIIb ableiten. (Chem. and Ind. 1957, 894).



IV: $R = CH_3$ V: $R = H$

— Die Konstitution der Alkalioide Sarpagin und Lochnerin klärten *J. Poisson*, *J. Le Men* und *M.-M. Janot* auf. Lochnerin (IV), $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Fp 200–201 °C, aus *Lochnera rosea* L. var. *alba*, ist ein O-Methyl-sarpagin. Sarpagin V, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, ist aus *Rauwolfia*-Species isoliert worden. Auf Grund der UV- und IR-Spektren, der Ergebnisse der Acetylierung und der Selendehydrogenierung von Lochnerin wurde bei den Alkaloiden die Konstitution IV und V zugeteilt. (Bull. Soc. chim. France 1957, 610). — Ma. (Rd 45–48)