

Bei Ag_3SJ wurden eine Tieftemperaturmodifikation (β) und eine oberhalb 235°C beständige Hochtemperaturform (α) gefunden. $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$ entsteht durch Reaktion im festen Zustand aus Ag_2S und AgJ unterhalb 235°C , $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ bei Temperaturen über 235°C sowohl aus Ag_2S und AgJ als auch durch Umwandlung von $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$. Beim Abkühlen unter 235°C werden aus $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ neben der β -Form auch Ag_2S und AgJ gebildet.

$\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$ ist isotyp mit Ag_3SBr , $a = 4,91 \pm 0,01 \text{ \AA}$, pyknometrische Dichte = $6,8 \text{ g/cm}^3$. Mit dem Ag-Parameter $x = 0,390$ stimmen die gemessenen und berechneten Intensitäten hinreichend überein. Die Atomabstände sind $\text{Ag-S} = 2,51 \text{ \AA}$, $\text{Ag-J} = 3,11 \text{ \AA}$. $\alpha\text{-Ag}_3\text{SJ}$ hat eine kubisch-raumzentrierte Zelle mit $a = 4,98 \pm 0,01 \text{ \AA}$, Dichte = $6,5 \text{ g/cm}^3$, $Z = 1$. Wahrscheinlich ist die Struktur mit der von $\alpha\text{-AgJ}$ verwandt.

Ag_3SBr und $\beta\text{-Ag}_3\text{SJ}$ sind erste Beispiele für den Antiperowskit-Typ, wenn auch mit geringen Abweichungen für die Ag-Lagen. Da es sich bei diesem Gitter um ein ausgesprochenes Koordinationsgitter handelt, in dem keine $[\text{Ag}_3\text{S}]^+$ -Komplexe²⁾ vorliegen können, erscheint eine dem $[\text{Ag}_3\text{S}][\text{NO}_3]$ analoge Formulierung $[\text{Ag}_3\text{S}]^+\text{Br}^{2-}$ nicht gerechtfertigt.

Die Arbeit wurde durch ERP-Forschungsmittel und Sachbeihilfen des Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin wesentlich gefördert, wofür herzlich gedankt sei.

Eingegangen am 20. Januar 1960 [Z 873]

¹⁾ Vgl. G. Bergerhoff, Z. anorg. allg. Chem. 299, 328 [1959]. — ²⁾ Vgl. K. P. Sinha u. A. B. Biswas, J. chem. Physics 23, 404 [1955].

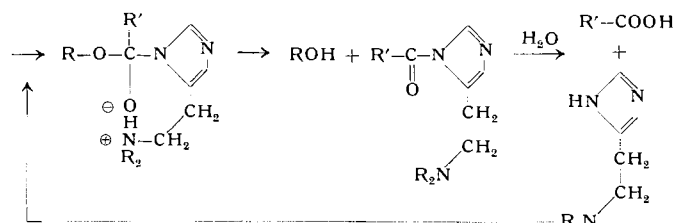
Bifunktionelle Katalyse der Esterhydrolyse

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

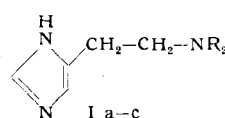
Imidazol katalysiert die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat¹⁾ und Thiolester²⁾. Durch Einführung einer N-Dialkylaminoäthyl-Seitenkette in den Imidazol-Ring läßt sich die katalytische Wirksamkeit von Imidazol-Verbindungen beträchtlich verstärken.

Während die durch Imidazol beschleunigte Hydrolyse eine nucleophile Katalyse³⁾ ist, wirken die Verbindungen vom Typ I als bifunktionelle Katalysatoren. Die katalytische Wirkung ist nicht auf p-Nitrophenylacetat beschränkt, sondern zeigt sich auch bei der Hydrolyse anderer aktivierter Ester.



Die katalytische Wirkung der drei Verbindungen I a–c ist etwa gleich groß, das 4-(2'-Diäthylamino-äthyl)-imidazol ist am wirksamsten, bei p_H 7,2 etwa 36-mal wirksamer als Imidazol.

Man erhält die Amine I a–c glatt aus 4-(2'-Hydroxyäthyl)-imidazol, das nach der Methode von R. Weidenhagen gut aus 1,4-Dihydroxy-butanon-(2) zugänglich ist⁴⁾. Dieser Alkohol läßt sich mit Thionylchlorid in das entspr. Chlorid überführen, welches sich in die Amine I a–c umwandeln läßt.



- a: $\text{R} = \text{CH}_3$
b: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$
c: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Eingegangen am 1. Februar 1960 [Z 875]

- ¹⁾ M. L. Bender u. B. W. Turnquest, J. Amer. chem. Soc. 79, 1652 [1957]. T. C. Bruice u. G. L. Schmir, ebenda 79, 1663 [1957]. — ²⁾ M. L. Bender u. B. W. Turnquest, ebenda 79, 1656 [1957]. — ³⁾ M. L. Bender u. Mitarb., ebenda 80, 5380 [1958]. — ⁴⁾ Vgl. T. C. Bruice u. J. M. Sturtevant, ebenda, 81, 2860 [1959].

Versammlungsberichte

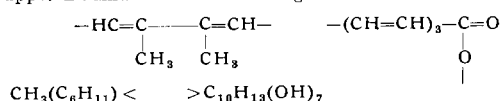
Chemie der Naturstoffe und pharmakologisch wirksamer organischer Verbindungen

Symposium des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, 18.–22. November 1959

Aus den Vorträgen:

R. BOGNÁR, Debrecen: *Chemie und Eigenschaften des Flavofungins.*

Flavofungin, ein Stoff mit ausgeprägter mycotischer Wirksamkeit, der erstmals 1958 von J. Uri aus einer auf Wüstensand gefundenen Aktinomyeten-Species gewonnen wurde, gehört nach UV- und IR-Analyse, Elementaranalyse und verschiedenen Farbreaktionen zur Gruppe der Polyen-Antibiotika, ist aber nicht identisch mit den bereits bekannten Verbindungen Pimaricin, Nystatin, Amphotericin B, Fungichromin, Lagosin, Filipin und Fumagillin. Flavofungin (angenommene Bruttoformel: $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_9 + 2 \text{H}_2\text{O}$) ist gegenüber Luft und Licht wenig beständig und verliert nach Hydrierung seine antibiotische Wirksamkeit. Es enthält 7 acetylierbare OH-Gruppen, 5 hydrierbare C=C-Doppelbindungen, von denen mindestens 4 konjugiert sind. Es enthält keinen alicyclischen Ring, mindestens 2, wahrscheinlich 3 C- CH_3 -Gruppen, von denen 2 in eine Polenkette vicinal eingebaut sind. Ozonolyse und oxydativer Abbau sprechen für eine $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{11})$ -Gruppe. Demnach sind die wichtigsten Bauelemente:



G. FODOR und Mitarb., Budapest: *Über die technische Darstellung des Atropins und über die direkte Synthese von (–)-Hyoscyamin.*

Eine rationelle Synthese des Atropins ist ausgehend von Dimethoxy-dihydrofuran, das zu Succin-dialdehyd (Acetalform) hydriert und mit Acetondicarbonsäure und Methylamin zu Tropinon umgesetzt wird (Ausbeute 87 %) möglich. Für die Veresterung mit Tropasäure erwies sich die Umsetzung von geschmolzenem Acetyl-tropasäurechlorid mit Tropinhydrochlorid am geeignetsten.

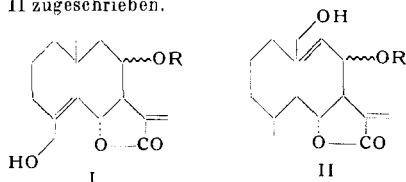
Um (–)-Hyoscyamin direkt aufzubauen, zerlegt man Tropasäure-Racemat mit 1R.2R-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropan-1,3-diol, wobei aus wässriger Lösung jeweils das Alkaminsalz der (–)-Tropasäure auskristallisiert. Unter Anwendung des 2 S.1 S-Aminodiols läßt sich (+)-Tropasäure als Salz ebenfalls optisch rein abscheiden.

Die in der Mutterlauge des (–)-Tropasäure-salzes befindliche (+)-Tropasäure wird auf Atropin durch Racemisierung verarbeitet, die optisch reine linksdrehende Säure acetyliert und mit Thionylchlorid in das Acetyl-tropasäurechlorid übergeführt. Die Acylierung von Tropinhydrochlorid mit diesem Säurechlorid zu (–)-Hyoscyamin gelingt in der Schmelze bei 70°C (Reinbase $[\alpha]_D = -21^\circ$).

M. SUCHY, V. BENESOVÁ, V. HEROUT und F. ŠORM, Prag: *Über die Struktur des Cnicins, des Bitterstoffes aus der Pflanze Cnicus benedictus L.*

Cnicin, der Bitterstoff aus *Cnicus benedictus* wird aus einem Chloroform-Extrakt durch Chromatographie mit einem Benzol-Aceton-Gemisch an einer Aluminiumoxyd-Säule rein erhalten; Bruttoformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_7$. Bei der Hydrierung von Cnicin zum Schutz gegen Polymerisation erhält man ein Gemisch von Hydrierungs- und Hydrogenolyse-Produkten, aus dem man durch Chromatographie ein Polyhydroxy-esterlacton in kristalliner Form erhält, das nach dem Verseifen ein Dihydroxy-lacton der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ liefert. Auf Grund des IR-Spektrums des Hydrierungsproduktes folgt für das Cnicin selbst die Struktur eines monocyclischen Sesquiterpens, in dem eine der beiden OH-Gruppen durch einen Acyl-Rest der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$ verestert ist. Als Säurekomponente konnte im Hexahydro-cnicin α -Hydroxymethyl- γ -hydroxybuttersäure ermittelt werden, die im ursprünglichen Cnicin als α,β -Hydroxymethyl-acrylsäure vorgelegen haben muß. Durch Oxydation des Dihydroxy-lactons mit Chromoxyd erhält man die Ketolactonsäure ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$), woraus

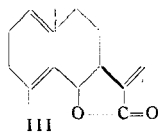
hervorgeht, daß eine Hydroxylgruppe sekundären, die zweite primären Charakter besitzt. Daß die sek. Hydroxyl-Gruppe durch einen sauren Rest verestert ist, ergibt die Oxydation des Hexahydro-cnicins, bei der Hydroxy-lactonsäure entsteht. Beim oxydativen Abbau des Cnicins durch Salpetersäure entstehen Bernsteinsäure, Methyl-bernsteinsäure, α -Methyl-glutarsäure und α -Methyl-adipinsäure. Auf Grund dieser Befunde wird dem Cnicin die Formel I bzw. II zugeschrieben.



V. HEROUT und F. ŠORM, Prag: Die Struktur des Costunolids und weiterer Lactone aus *Artemisia balchanorum*.

Aus *Artemisia balchanorum* wurde durch Petroläther-Extraktion ein Lacton isoliert, das mit dem von Rao, Kelkar und Bhattacharyya aus *Radix Sausureae lappa* isolierten Costunolid identisch ist. Von den bisher diskutierten Formeln konnte III gesichert werden.

Demzufolge handelt es sich um ein dreifach ungesättigtes Sesquiterpen-lacton mit einem zehngliedrigen Ring. Hydrierung des Costunolids in stark saurem Milieu (Essigsäure mit Perchlorsäure-Zusatz) liefert unter Ringschluß ein bicyclisches gesättigtes Lacton, welches als ein Santanolid identifiziert wurde. Bei den anderen in der Pflanze noch vorhandenen Lactonen handelt es sich um Sesquiterpen-lactone, die in biogenetischer Verwandtschaft mit dem Costunolid stehen und wahrscheinlich Mono- bzw. Dihydroxy-Derivate des Dihydrocostunolids sind.



L. FARKAS und L. PALLOS, Budapest: Synthese von 2-Benzalcumaron-3-glykosiden.

Kondensiert man Cumaronglykoside in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit Protocatechualdehyd in drei- bis sechsstündiger Reaktion und gießt das Reaktionsgemisch anschließend in Wasser, so erhält man das völlig acetylierte Derivat der entsprechenden Auronglykoside, woraus durch Verseifung nach der Methode von Zemplen in guter Ausbeute die eigentlichen Auronglykoside erhalten werden. Nach diesem Verfahren wurden Sulfurein und Palasitrin und analog dazu auch die Aglykone Maritimetin und Aureusidin aus 6,7- bzw. 4,6-Dihydroxy-cumaron hergestellt.

K. BABOR, I. JEŽO, M. KARVAŠ und M. KALÁČ, Breslau: Synthesen in der Necin-Reihe.

Die Alkaloide der Necin-Reihe, die bisher in der Kompositen-Familie am häufigsten in Senecio-Arten gefunden wurden, sind Hydroxy-Derivate des 1-Methyl-pyrrolizidins und waren bisher synthetisch nur wenig zugänglich. Erreicht wurde die Synthese des 1-Hydroxy-methyl-pyrrolizidins einmal aus Nitromethan und dem 2-Methoxymethyl-acrylsäure-diäthylester über 2-Methoxymethyl-3-nitropimelinsäure-äthylester, 2-(2-Carbäthoxy-1-methoxymethyläthyl)-pyrrolidon-(5) und 2-(3-Hydroxy-1-methoxymethylpropyl)-pyrrolidin, zweitens aus Pyrrol und Diazobernsteinsäure-diäthylester über α -Pyrrol-bernsteinsäure-diäthylester und 1-Carbäthoxy-3-oxo-pyrrolizidin und drittens aus γ -Chlorbutyraldehyd-diäthylacetal und γ -Aminobutyraldehyd-diäthylacetal über γ , γ' -Bis-(diäthoxymethyl)-di-n-propylamin und 1-Formyl-pyrrolizidin.

L. HÖRHAMMER, München: Über neuere Anthoxanthine.

Aus den Blättern von *Polygonum orientale*, den Blüten von *Spartium junceum* und *Adonis vernalis* wurden Flavone isoliert, die sich vom 5,7,4'-Trihydroxy- und vom 5,7,3',4'-Tetrahydroxy-flavon ableiten und am C-8 einen in C-C-Verknüpfung befindlichen hydroxylhaltigen Rest besitzen. Die eine Verbindung aus *Polygonum orientale* erwies sich mit dem kürzlich von Evans aufgeklärten Vitexin (I) identisch, während die zweite Verbindung, die außerdem in *Spartium junceum* gefunden wurde, das Luteolin-Analogon zum Vitexin darstellt (II). Die Verbindung aus *Adonis vernalis* ist ein Mono-xylosid des Homo-orientins, in dem der hydroxylhaltige Rest wie im Saponaretin als Hexityl-Seitenkette vorliegt. Das freie Homo-orientin konnte zusätzlich in *Polygonum orientale* nachgewiesen werden. Aus den Blüten von *Tilia argentea* wurde ein bisher in der Flavonreihe noch nicht beschriebenes 7-p-Cumaroyl-kämpferol-3-glucosid isoliert, das Tiliosid benannt wurde und mit einem Flavonderivat Identität hat, das von Nordal aus *Rosa canina* isoliert, aber damals nicht identifiziert wurde. Bei

der Untersuchung einheimischer Futterpflanzen auf oestrogene Isoflavone konnte aus *Lupinus polyphyllus* ein Genistein-7-mono-glucosid gewonnen werden.

S. MAKLEIT und R. BOGNÁR, Debrecen: Untersuchung des Steroid-Glykoalkaloid-Gehaltes einiger *Solanum*-Arten.

Das Kraut von *Solanum nigrum* enthält entgegen früheren Angaben Solasodin. Die gleiche Verbindung wurde auch aus *Solanum heterophyllum* isoliert. Aus *Solanum villosum* ist ein Salosidin als Aglykon enthaltendes Glykosid isolierbar, das als Zuckerbausteine Galaktose, Glucose, Xylose und Rhamnose enthält und Salovillin benannt wird. *S. stimbriifolium* und *S. capsicastrum* enthalten keine Glykoalkaloide.

HILDEBERT WAGNER, München: Über die Phosphatide der Sojabohne.

Durch Chromatographie an formaldehyd-behandelten Papieren und Anfärben mit den üblichen Farbagentien gelingt der Nachweis sämtlicher Phosphatide in handelsüblichem Sojalecithin ohne vorausgegangene Fraktionierung. Neben dem von H. Debuch bereits früher isolierten Lecithin konnten durch kombinierte Folch-Fraktionierung, Chromatographie an Polyamid und Aluminiumoxyd und durch hochstufige Craig-Verteilung, Colamin-kephalin, Lysoecolamin-kephalin, Phosphatidylserin, Monophospho-inositid, ein Lyso-monophospho-inositid und Lipositol (Phytoglykolipid) isoliert und durch Abbau und quantitative Bestimmung der Spaltprodukte sowie Phosphor-, Stickstoff- und IR-Analysen identifiziert bzw. strukturell festgelegt werden. Die quantitative Bestimmung ergibt für das Sojalecithin folgende Zusammensetzung: 1. Neutralfett, Sojaöl, Sterine ca. 35–37 %, 2. Lecithin und 3. Colamin-kephalin ca. 37 %, 4. Lysoecolamin-kephalin ca. 2 %, 5. Phosphatidylserin ca. 1 %, 6. Monophospho-inositid ca. 15 %, 7. Lyso-monophospho-inositid ca. 1 % und Lipositol ca. 7 %. Hoch ungesättigte Fettsäuren der C₂₂- und C₂₄-Reihe waren nicht nachweisbar.

S. ORSZÁGH und S. BAUER, Breslau: Isolierung von Herzglykosiden aus *Erysimum canescens* Roth. (graublättriger Hederich) durch Gegenstromverteilung.

Das genuine Hauptglykosid der Pflanze, dessen Gehalt auf getrocknete Droge berechnet 0,20–0,25 % beträgt, ist Strophantidin-3- β -D-digitoxoso-D-glucosid. Durch autofermentativen Abbau entsteht das Strophantidin-3- β -D-digitoxosid, das mit Helveticosid (Reichstein u. Mitarb.) bzw. Erysmotoxin und Desglucoerysimosid identisch ist. Durch Gegenstromverteilung über 100 Stufen im System Toluol-n-Butylalkohol-Wasser (2:3:5) wurde n-Glucohelveticosid in amorpher Form und nach Überführen in das Pentaacetat als kristallines Derivat dargestellt. Neben dem Hauptglykosid konnten papierchromatographisch noch fünf weitere Glykoside nachgewiesen und einige davon in der Gegenstromverteilung abgetrennt werden.

O. CLAUDER und KAMILLA MAZÁR, Budapest: Die Zusammenhänge zwischen der Raumstruktur und der physiologischen Wirkung der Rauwolfia-Alkaloide.

Da Reserpin imstande ist, den sonst für Morphin charakteristischen Straußschen Schwanzspasmus auszulösen, wird auch in einer tautomeren Form des Reserpins die N-Methyl-piperidinphenyl-Gruppe als Strukturelement angenommen. Die Wirkung von Reserpin auf das zentrale Nervensystem wird auf die N-substituierte Phenylpiperidin-Gruppierung zurückgeführt. Die Wirkung als Tranquillizer wird durch kompetitiven Antagonismus zum Serotonin gedeutet, das durch Reserpin von dem Rezeptor in den Gehirnzellen abgespalten und durch das im ABC-Ring konfigurativer gleichgebaute Reserpin ersetzt wird. Die depressive Nebenwirkung des Reserpins ergibt sich aus einer Ähnlichkeit von Rotationsisomeren des Reserpins mit Mescaline. Da man diese Wirkung durch Ritalin kompensieren kann, muß auch hier ein kompetitiver Antagonismus zwischen beiden Verbindungen vorliegen, der seine Ursache in der gleichen Konfiguration der beiden asymmetrischen Zentren haben dürfte. Die Carboxylgruppe lagert sich lediglich auf den Cyclohexan-Ring um. [VB 284]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 15. Dezember 1959

W. SEELMANN-EGGEBERT, Karlsruhe: Identifizierung von kurzlebigen Technetium- und Molybdän-Isotopen.

Im Gebiet der neutronen-überschüssigen Technetium-Isotope waren bisher die Massenzahlen für mehrere Isotope nicht genau bekannt. Außerdem fehlte eine Reihe von Kerndaten, wie β -Maximalenergie, γ -Energie und genaue Halbwertszeiten.

Bei den Massenzahlbestimmungen wurden die stark angereicherten Ruhen-Isotope 102 und 104 mit schnellen Neutronen bestrahlt, wobei durch n,p-Prozesse die Technetium-Isotope gebildet