

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].

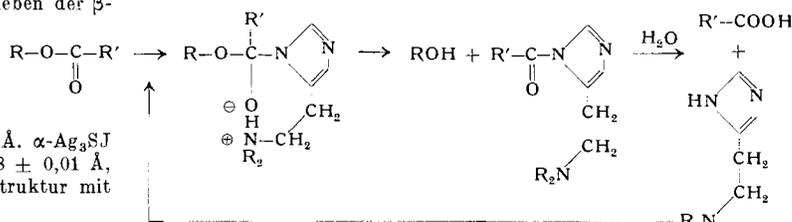
Bifunktionelle Katalyse der Esterhydrolyse

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN

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

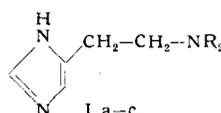
Imidazol katalysiert die Hydrolyse von p-Nitrophenylacetat¹⁾ und Thiolester²⁾. Durch Einführung einer N-Dialkylaminoäthyl-Seitenkette in den Imidazol-Ring läßt sich die katalytische Wirksamkeit von Imidazol-Verbindungen beträchtlich verstärken.

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 $p_{\text{H}} 7,2$ 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: R = CH_3
b: R = CH_2CH_3
c: 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

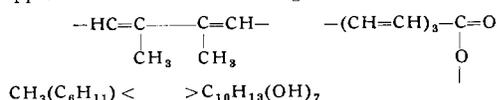
Chemie der Naturstoffe und pharmakologisch wirksamer organischer Verbindungen

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 Aktinomyces-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 Polyenkette 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 $[\alpha]_{\text{D}} = -21^\circ$).

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