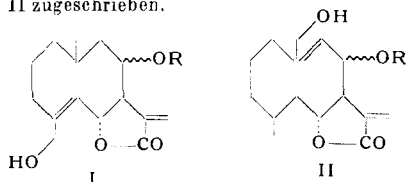


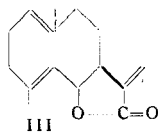
hervorgeht, daß eine Hydroxylgruppe sekundären, die zweite primären Charakter besitzt. Daß die sek. Hydroxyl-Gruppe durch einen sauren Rest verestert ist, ergibt die Oxydation des Hexahydro-cnicins, bei der Hydroxy-lactonsäure entsteht. Beim oxydativen Abbau des Cnicins durch Salpetersäure entstehen Bernsteinsäure, Methyl-bernsteinsäure,  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure und  $\alpha$ -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  $\alpha$ -Pyrrol-bernsteinsäure-diäthylester und 1-Carbäthoxy-3-oxo-pyrrolizidin und drittens aus  $\gamma$ -Chlorbutyraldehyd-diäthylacetal und  $\gamma$ -Aminobutyraldehyd-diäthylacetal über  $\gamma$ - $\gamma'$ -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 C<sub>22</sub>- und C<sub>24</sub>-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- $\beta$ -D-digitoxoso-D-glucosid. Durch autofermentativen Abbau entsteht das Strophantidin-3- $\beta$ -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  $\beta$ -Maximalenergie,  $\gamma$ -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

werden. Diese gehen durch  $\beta$ -Zerfall wieder in die isobaren Ru-Isotope über. Die  $\beta$ -Übergänge beider Tc-Isotope verlaufen über die bereits aus anderen Messungen bekannten untersten Niveaus ihrer Tochterkerne.

Mit Hilfe eines  $\gamma$ -Szintillationsspektrometers wurde die Intensitätsabnahme für die den untersten Niveaus von  $^{102}\text{Ru}$  und  $^{104}\text{Ru}$  entspr.  $\gamma$ -Linien im Impulsspektrum der bestrahlten Ru-Isotope gemessen. Die Halbwertszeit für die Mutter des  $^{102}\text{Ru}$  betrug 4,1 min, für die des  $^{104}\text{Ru}$  18 Minuten.

Die Bestrahlung des  $^{104}\text{Ru}$  mit schnellen Neutronen führte außerdem zu einer 1,2-min- $\beta$ -Aktivität, die mit hoher Wahrscheinlichkeit dem bisher unbekannten  $^{103}\text{Tc}$  zuzuschreiben ist.

Es wurden die  $\beta$ -Maximalenergien der drei Tc-Isotope aus der maximalen Reichweite in Aluminium zu 0,2 bis 2,1 MeV für das

$^{102}\text{Tc}$ , 2,3 bis 2,4 MeV für das  $^{103}\text{Tc}$  und 2,4 MeV für das  $^{104}\text{Tc}$  bestimmt. Mit einem Multikanal- $\gamma$ -Spektrometer wurden die  $\gamma$ -Spektren von  $^{102}\text{Tc}$  und  $^{104}\text{Tc}$  aufgenommen und folgende  $\gamma$ -Energien festgestellt:

$^{102}\text{Tc}$ : 473 KeV, 630 KeV, 1,06 MeV, 1,76 MeV, 1,96 MeV  
 $^{103}\text{Tc}$ : 360 KeV, 490 KeV, 700 KeV, 730 KeV, 870 KeV, 1,8 MeV, 1,9 MeV

Für die isobare Reihe 12-min-Mo–5-sec-Tc konnte die Massenzahl 103 ausgeschlossen werden, da das  $^{103}\text{Ru}$  von 40 d Halbwertszeit als Folgeprodukt nicht gefunden wurde.

Durch  $\beta$ -Szintillationsmessungen wurde die  $\beta$ -Maximalenergie des 5-sec-Tc in einem Spalt-Mo-Präparat zu 4,2 bis 4,3 MeV bestimmt. Die Halbwertszeit der 5-sec-Tc-Mutter beträgt 12,5 min. [VB 281]

## Analytische Chemie

### Chemische Gesellschaft in der DDR 4.–7. November 1959 in Leipzig

Über 600 Besucher aus 8 Ländern nahmen an der Tagung teil. 66 Diskussionsvorträge waren in 9 Untergruppen aufgeteilt. Zu den einzelnen Gruppen wurden einleitend 7 Plenarvorträge gehalten.

Aus den Diskussionsvorträgen:

MANFRED HOFMANN und R. KAISER, Leipzig: Über die Anwendung der Gas-Chromatographie in Verbindung mit der IR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie zur Bestimmung von Verunreinigungen in technischen, polymerisierbaren Verbindungen am Beispiel des Methacrylsäure-methylesters.

Die Gas-Chromatographie erlaubt die Bestimmung der Verunreinigungen von Methacrylsäure-methylester und die weitgehende Aufklärung der aus dem Rohmaterial oder aus Folgereaktionen der Synthese herrührenden Verbindungen, insbes. nach Anreicherung der nur spurenweise auftretenden Komponenten durch Feindestillation und Säulenchromatographie. Zur Identifizierung wurden Massen- und IR-Spektroskopie herangezogen. Bei der gas-chromatographischen Trennung (80–90 °C) diente vornehmlich  $\beta,\beta'$ -Oxydipropionitril als stationäre Phase, deren Selektivität durch Wasser, das im Ester vorhanden sein kann, kaum beeinflusst wird; die Verschiebung der Retentionsverhältnisse gegenüber Apiezon und Polyäthylenglykol als stationärer Phase wurde als weiteres Hilfsmittel der Identifizierung und Auftrennung benutzt. Als hauptsächliche Verunreinigungen konnten bestimmt werden: Methylacetat, Methanol und  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure-methylester (je 1–1,5 %); Wasser, HCN, Methylformiat und Aceton (0,2–0,5 %) und schließlich andere Alkohole und deren Ester sowie Mesitylen (0,05–0,02 %). Darüber hinaus konnten Hinweise auf 12 bis 14 weitere Komponenten gewonnen werden, deren Menge jedoch sehr gering war, so daß die Aufklärung noch aussteht.

G. SCHOMBURG, R. KÖSTER und D. HENNEBERG, Mülheim/Ruhr: Analytische Untersuchungen von Bortrialkylen mit Hilfe der Gas-Chromatographie und Massenspektroskopie.

Ein kombiniert gas-chromatographisch-massenspektrometrisches Analysenverfahren wurde auf die Bortrialkyle angewandt. Es konnte gezeigt werden, daß es bei Einhaltung der dafür unbedingt notwendigen Vorsichtsmaßnahmen (völliger Luft- und Feuchtigkeitsschluß) gelingt, Bortrialkyle der verschiedensten Art (niedere und höhere, mit verzweigten und unverzweigten Alkyl-Resten sowie auch cyclische) genau so zu trennen und zuzuordnen (Massenspektrometrie) wie gesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Gegensatz zu diesen können sich aber verschiedene Bortrialkyle wegen ihrer reaktionsfähigen Bor-Kohlenstoffbindung sehr leicht ineinander umwandeln (Isomerisationen der Alkyl-Gruppen an einem Boratom, Austausch der Alkyl-Gruppen zwischen verschiedenen Br-Atomen, Ringschlußreaktionen). Es stellte sich heraus, daß mit Hilfe der Gas-Chromatographie derartige Bortrialkyl-Gemische ohne weiteres genau zu analysieren sind.

So gelang es, Gleichgewichtssysteme verschiedener Bortrialkyle zu bestimmen sowie katalytische Austauschreaktionen zwischen Bortrialkylen in ihrem Geschwindigkeitsablauf zu verfolgen. Ermöglicht wird dies bei den labilen Systemen durch die Eigenheiten des gas-chromatographischen Trennverfahrens. Wegen der hohen linearen Gasgeschwindigkeiten tritt bei hoher Verdünnung in der stationären Phase und im Trägergas eine schnelle Trennung der verschiedenen Gleichgewichtspartner ein.

G. BERGMANN und F. ZÖHRER, Dortmund: Untersuchungen zur Analyse technischer Phenol-Gemische.

Die technologisch interessante Analyse von Phenol-Homologengemischen ( $\text{C}_6$ – $\text{C}_9$ ) wurde als Beispiel für die spektrometrische Vielkomponentenanalyse studiert. Da die Genauigkeit solcher Untersuchungen, besonders im UV, mit steigender Zahl der Kom-

ponenten rasch abnimmt, wurde eine verteilungschromatographische Trennung im System Wasser/Cyclohexan vorgeschaltet. (Säule 15×400 mm, 38 %  $\text{H}_2\text{O}$  auf Silicagel). Durch kontinuierliche Bestimmung der Durchlässigkeit des Eluats im UV ( $\lambda = 272 \text{ m}\mu$ ,  $d = 2 \text{ mm}$ , Totvolumen 0,1 mm) wird die zeitraubende Gehaltsbestimmung vieler Einzelfractionen erspart; wegen der exponentiellen Beziehung zwischen Durchlässigkeit und Konzentration ergibt sich eine sehr empfindliche Anzeige der Vor- und Nachlaufkonzentrationen. Der Meßwert für die Durchlässigkeit wird gleichzeitig über ein Funktionspotentiometer mit Servoeinrichtung in die zugehörige Extinktion umgerechnet und diese über die Zeit integriert (Elektronischer RC-Integrator hoher Langzeitkonstanz).

Bei konstant gehaltener Durchflußgeschwindigkeit ergibt sich eine Stufenkurve für den Integralwert. Die Stufenhöhe ist der Menge der jeweiligen Komponenten unmittelbar proportional. Die Varianz der Gehaltsbestimmung beträgt etwa 1,5 %. Substanzbedarf 2 bis 5 mg, Gesamtdauer 1,5 h (9 Komponenten).

Fractionen mit mehreren nicht-trennbaren Homologen werden nach den Verfahren der 2- oder 3-Komponentenanalyse bestimmt.

A. SILLER, Leipzig: Papierchromatographie der Monophenole als Azofarbstoffe.

Die qualitative Identifizierung der monofunktionellen Phenol-Komponenten im Homologengemisch durch papierchromatographische Trennung nach Überführung in Azo-Derivate wurde beschrieben. In Anlehnung an ältere Arbeiten von Hoffeld lassen sich die einzelnen Komponenten voneinander trennen, wenn es gelingt, bei der Kupplung definierte niedermolekulare Verbindungen zu erhalten. Hierzu wird in großer Verdünnung nahezu äquimolar und in etwa neutralem Milieu gearbeitet (je 10 mMol Phenol-Gemisch, NaOH und diazotierte Sulfanilsäure auf 500 ml Wasser). Die papierchromatographische Trennung der entstehenden gelben bis braunen Farbstoffe wird absteigend im System sek. Butanol-9nNH<sub>3</sub> (7:3) vorgenommen. Dabei verbleiben Bis-Kupplungsprodukte in der Startlinie. Zweidimensionale Chromatographie in den Systemen sek.-Butanol/Sodalösg. und n-Butanol/Äthanol-Wasser führt lediglich zu einer 45°-Anordnung der Farb Flecke und bringt daher kaum Vorteile.

8 bis 10 Komponenten lassen sich leicht trennen. Zweckmäßigerweise wird bei Gemischen höherer Homologen eine destillative Grobfractionierung vorgeschaltet. Lediglich 2.4.6-Derivate des Phenols kuppeln naturgemäß nicht.

G. GEPPERT, Leipzig: Ein elektronischer Extinktionsintegrator und seine Anwendung.

Bei zahlreichen analytischen Untersuchungen, besonders in der Spektralphotometrie ist es oft erforderlich, Meßwerte über die Zeit oder eine andere Variable zu integrieren, z. B. die Extinktion einer Probe über die Wellenzahl bzw. -länge oder – bei kinetischen Untersuchungen – über die Zeit. Hierzu wurde ein neuer Integrator beschrieben, dessen beide Eingänge den beiden Variablen zugeordnet werden. Der Ordinatenwert wird an einem Funktionspotentiometer als Spannung abgegriffen, das mit dem Meßwert, z. B. der Abgleichblende eines Spektrometers gekoppelt ist. Die Änderungen der Abszissenwerte werden über einen Nockenschalter in der Form von Impulsen eingegeben. Beide Signale werden einer Integratorröhre zugeführt, über ein RC-Glied mittlerer Zeitkonstante integriert und dieses durch eine parallel geschaltete Glühbirne nach Erreichen der Zündspannung entladen. Die Zahl der Entladungen wird an einem Zahlwerk angezeigt. Die Genauigkeit der Integration wird mit 1 % angegeben. Es ist u. a. möglich, nicht-lineare Vorschubgeschwindigkeiten an Spektrometern zu berücksichtigen, wie sie durch Programmsteuerungen oder durch automatische, von der Änderung des Meßsignals herrührende Geschwindigkeitsregelungen hervorgerufen werden.