

## Internationales Symposium über die Chemie der Naturstoffe

15. bis 25. August 1960 in Melbourne, Canberra und Sydney

An diesem von der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie veranstalteten und von der Australischen Akademie der Wissenschaften organisierten Symposium nahmen etwa 460 Wissenschaftler teil. Darunter waren etwa 340 Australier und 120 Teilnehmer aus weiteren 30 Ländern. Westdeutschland war nur mit 2, Ostdeutschland mit 3 Teilnehmern vertreten; alle russischen Chemiker hatten abgesagt. Das ausgezeichnete organisierte Symposium begann in Melbourne und wurde in Canberra und Sydney fortgesetzt, wodurch den Teilnehmern Gelegenheit gegeben wurde, einen Teil von Australien kennen zu lernen. Das wissenschaftliche Programm umfaßte alle Gebiete der Naturstoffchemie, ausgenommen die makromolekularen Verbindungen. Besonders eindrucksvoll waren die zahlreichen Vorträge, in denen physikalische Methoden zur Strukturaufklärung und zur Lösung stereochemischer Probleme behandelt wurden. Daten von IR-, UV-, Kernresonanz- und Massenspektren gestatten heute in vielen Fällen eine Strukturaufklärung ohne chemische Abbaureaktionen, ganz abgesehen von der Röntgenstrukturanalyse, für deren Auswertung das Vorliegen chemischer Informationen von einem Vortragenden sogar als „möglicherweise irreführend“ bezeichnet wurde. Nach der Pionierarbeit von Djerassi findet die Rotationsdispersion immer weitere Anwendung auf stereochemische Probleme. Die Beziehungen zwischen Kerr-Effekt und molekularer Struktur werden z. Zt. in Australien untersucht (R. J. Le Févre, Sydney).

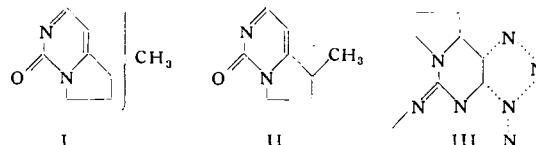
Hier kann nur eine kleine Auswahl der 160 Vorträge referiert werden.

U. Weiss (Bethesda) berichtete über die anormale Rotationsdispersion bei Verbindungen ohne Carbonyl-Gruppe. Ausgeprägte Cotton-Effekte konnten mit dem Opium-Alkaloiden, Codein, Neopin und Thebain und mit Chinidin, Nicotin und Ergosterin beobachtet werden. Die Kurven von Codein und Neopin, Verbindungen, die sich nur in der Stellung einer Doppelbindung unterscheiden, zeigten deutliche Unterschiede in der Größe und Form des Cotton-Effektes. Es sollte daher möglich sein, auch bei nicht ketonischen Verbindungen die Rotationsdispersionskurven mit strukturellen Einzelheiten und räumlichen Anordnungen der Verbindung in Beziehung zu bringen. Ergosterin (I) und Luminsterin (II) waren die ersten Verbindungen mit einem Dien-Chromophor, die untersucht wurden. II ist epimer zu I an zweien der drei asymmetrischen C-Atome in Nachbarschaft zu dem Chromophor. I zeigt ein Minimum bei 304 m $\mu$ , das nicht konzentrationsabhängig ist ( $[\alpha]_{\text{max}} + 7000^\circ$ ), dagegen ergibt II eine steil ansteigende Kurve ohne Maximum oberhalb 296 m $\mu$ .

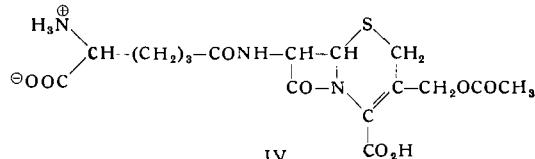
In vielen Vorträgen wurde über die Anwendung des Massenspektrometers bei der Strukturaufklärung berichtet. Im Massenspektrometer wird das Molekül durch den Elektronenstrahl in Bruchstücke gespalten, welche in direkter Beziehung zu der Struktur der Verbindung stehen. Bei aromatischen Verbindungen mit aliphatischen oder acyclischen Seitenketten, bleibt im allgemeinen der aromatische Teil intakt, während bestimmte Bindungen im nichtaromatischen Teil des Moleküls bevorzugt gespalten werden. Das Massenspektrum ist eine wertvolle Ergänzung der aus UV-, IR- und Kernresonanzspektren erhaltenen Daten. Neben dem exakten Molekulargewicht, das in den meisten Fällen bestimmt werden kann, gibt das Massenspektrum Aufschluß über die Summenformel, über die Lokalisation von funktionellen Gruppen und erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur. Bei einfacher gebauten Verbindungen ist heute schon eine vollständige Strukturbestimmung durch das Massenspektrum möglich. Durch die Einführung von stabilen Isotopen (Deuterium) läßt sich in vielen Fällen die Bruchstelle im Molekül bestimmen. Besitzt die Substanz bei der Arbeitstemperatur (etwa 140 °C) nicht den benötigten Dampfdruck (wenigstens 0,01 mm Hg), so lassen sich doch geeignete Derivate finden.

Über Saxitoxin, das Toxin aus der „Alaska butter clam“ (*Saxidomus giganteus*) und der toxischen „California mussel“ (*Mytilus californianus*) referierte H. Rapoport (Berkeley). Das Toxin zählt zu den giftigsten bekannten Verbindungen, was wegen seines niedrigen Molekulargewichtes besonders bemerkenswert ist ( $C_{10}H_{17}O_4N_7$ ). Durch reduktive Hydrolyse entsteht eine kristalline Verbindung ( $C_8H_{10}ON_2$ ), die durch weitere Abbaureaktionen und auf Grund der Spektren als 2-Oxopyrrolo-[1,2-c]-pyrimidin (I) erkannt wurde, welches noch eine C-Methyl-Gruppe besitzt

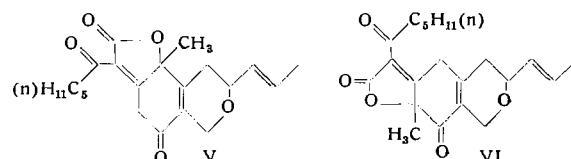
(Stellung noch nicht gesichert). II wurde synthetisiert und scheint mit dem Abbauprodukt aus Saxitoxin identisch zu sein. Saxitoxin ist möglicherweise ein Purin-Derivat (III).



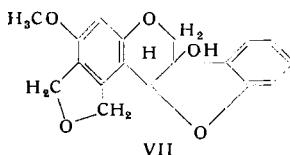
E. P. Abraham (Oxford) konnte die Struktur von Cephalosporin C, einem Stoffwechselprodukt von *Cephalosporium sp.*, aufklären. Cephalosporin C ist verwandt mit den Penicillinen, wird aber im Gegensatz zu diesen von Penicillinase nicht angegriffen und ist ein kompetitiver Inhibitor dieses Enzyms. Die auf Grund von Abbaureaktionen vorgeschlagene Struktur IV konnte durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.



Für das gelbe Stoffwechselprodukt aus *Penicillium* und *Monascus*-Arten Monascorubin wurde von K. Nakanishi (Tokyo) hauptsächlich auf Grund ausgedehnter spektraler Untersuchungen die Struktur V vorgeschlagen. W. B. Whalley (Liverpool) erwähnte aber in der Diskussion, daß nach Arbeiten in seinem Laboratorium der Verbindung die Struktur VI zukommt<sup>1)</sup>.



Aus dem Endocarp der Erbsen (*pisum sativum*), welches mit Sporensuspensionen verschiedener Pilze inkuliert war, isolierte D. R. Perrin (Canberra) eine fungicide Verbindung, die etwa in einer Konzentration von  $10^{-4}$  molar wirksam ist. Vorwiegend auf Grund physikalischer Daten wurde die Struktur VII vorgeschlagen. VII wäre eng verwandt mit den Isoflavonen. Möglicherweise besitzt die Verbindung Bedeutung für die natürliche Resistenz der Pflanze gegen Pilzerkrankungen.



H. Grisebach (Freiburg i. Br.) berichtete über die Biogenese der Isoflavone. Die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen des Freiburger Laboratoriums und denjenigen von T. A. Geissman (Los Angeles)<sup>2)</sup> ist nun geklärt, da Geissman seine früheren Resultate nicht reproduzieren konnte und nun den Weg über die Phenyl-Wanderung bestätigt hat.

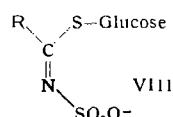
Über den biologischen Abbau von Rutin durch den Pilz *Pullularia fermentans* var. *albicans* berichtete S. Hattori (Tokyo). Zunächst wird der Heterocyclus des Flavonols oxydativ aufgespalten, wobei 2-Protocatechyl-phloroglucinacarbonsäure entsteht. Letztere wird weiter durch Hydrolyse in Phloroglucinacarbonsäure und Protocatechusäure gespalten und die Phloroglucinacarbonsäure unterliegt dann noch einem weiteren Abbau zu Phloroglucin und CO<sub>2</sub>. Quercetin-3-rhamnosid (Quercitrin) wird ebenfalls abgebaut.

<sup>1)</sup> B. C. Fielding u. Mitarbb. Tetrahedron Letters No. 5, S. 24 [1960].

<sup>2)</sup> Vgl. H. Grisebach u. N. Doerr, Z. Naturforsch. 15b 284 [1960]; T. A. Geissman, J. W. Mason u. J. R. Rowe, Chem. and Ind. 1959, 1517; T. A. Geissman u. J. W. Mason, ebenda 1960, 291.

baut, dagegen nicht Quercetin-3-glucosid (Isoquercitrin). Wird dagegen Rohrzucker dem Medium zugefügt, so liefert der Abbau des Isoquercitrins dasselbe Depsid, das man aus Rutin erhält. Rohrzucker scheint auch eine wichtige Rolle beim Abbau des Quercetins selbst zu spielen, da auch dieses nur in seiner Gegenwart abgebaut wird.

Einen Überblick über die Isothiocyanate und ihre glucosidischen Vorstufen (Senföle) in Pflanzen gab A. Kjaer (Kopenhagen). Bisher sind etwa 30 Vertreter dieser Klasse von Verbindungen in Pflanzen gefunden worden. Sie haben die allgemeine Struktur VIII und werden durch enzymatische Hydrolyse in Isothiocyanat, Glucose und Sulfat gespalten, wobei also der Rest R vom Kohlenstoff an den Stickstoff wandert. Der Rest R zeigt eine

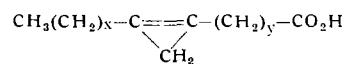


große Variationsmöglichkeit. In der Natur kommen auch optisch aktive Senföle vor, bei denen R ein asymmetrisches C-Atom, oder auch ein asymmetrisches S-Atom (Sulfoxid) enthält. R vom Typ  $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n$  wurde z. B. mit  $n = 3,4,5,8,9,10$  gefunden, wobei der Schwefel teilweise als Sulfoxid vorliegt.

Nach *Trikous* (Melbourne) ist das Vorkommen von Isothiocyanaten im Viehfutter verantwortlich für eine Art von Jod-resistentem endemischem Kropf, der bei Kindern in Teilen von Tasmanien und Queensland auftritt. Das Glucosid des  $\gamma$ -Methylsulfonyl-propyl-isothiocyanats ( $R = \text{CH}_3-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3-$ ), das im „Queensland turnip weed“ (*Rapistrum rugosum*) vorkommt, wird von den Kühen mit dem Futter aufgenommen und im Pansensaft in einem nicht enzymatischen Prozeß zu einem symmetrischen Thioharnstoff verwandelt, der dann in die Milch gelangt. Die kropferregende Wirkung dieser und ähnlicher Verbindungen ist ungefähr die gleiche wie von Thioharnstoff.

IR- und Raman-Spektren von Isothiocyanaten untersuchten J. B. Willis (Melbourne). Folgende Banden sind charakteristisch für die Isothiocyanat-Gruppe im aliphatischen und aromatischen Verbindungen: eine breite, starke IR-Bande und eine relativ starke, breite doppelte Raman-Bande nahe  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Typisch für aliphatische Isothiocyanate: eine starke IR- und Raman-Bande bei  $1090\text{ cm}^{-1}$  und eine schwächere IR- und stark polarisierte Raman-Bande bei etwa  $670\text{ cm}^{-1}$ . Typisch für aromatische Isothiocyanate: eine stark polarisierte Raman- und eine schwache IR-Bande bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  und eine starke IR- und schwache Raman-Bande bei  $930\text{ cm}^{-1}$ .

Banden bei  $930\text{ cm}^{-1}$ . Fressen Hühner Samen und Blätter von bestimmten Malven-Arten, so treten im Eigelb und Eiweiß Anomalien auf, die auf eine erhöhte Permeabilität der Schicht zwischen Dotter und Eiweiß zurückgeführt werden können. F. S. Shenstone (Homebush, Australien) konnte nun aus dem Öl von Malven die den Cyclopropen-Ring enthaltende Stereulinsäure (IX) und eine bisher unbekannte Säure isolieren, die Malvalinsäure (*malvalic acid*) genannt wurde. Die Abtrennung von den übrigen Fettsäuren gelang durch Kristallisation bei tiefer Temperatur und Trennung an einer Silicagelsäule. Aus dem IR-Spektrum, der Elektronenbeugung



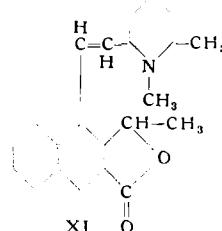
IX Sterculinsäure  $x = y = 7$     X Malvalinsäure  $x = 7, y = 6$

und der Hydrierung folgte Struktur X für Malvalinsäure. In Ölen aus Malva- und *Gossypium*-Arten (*Malvaceae*) ist die Konzentration der Malvalinsäure etwa 10-mal höher als die der Sterculinsäure, während in Sterculia- und Brachyton-Arten (*Sterculiaceae*) die Sterculinsäure überwiegt. Beide Säuren erzeugen nach Verfütterung an Hennen (25 mg/Tag) die typischen Anomalien in den Eiern und verhindern vollständig deren Brutfähigkeit. Die entsprechenden Cyclopropan-säuren sind biologisch inaktiv.

Nach K. Schreiber und G. Adam (Mühlhausen/Thür.) läßt sich Fusarinsäure, deren physiologische Wirkung auf höhere Pflanzen besonders von E. Gäumann und Mitarbeitern erforscht wurde, auf folgende Weise synthetisieren: Äthyl-n-butyl-malonat und Äthyl- $\beta$ -amino-crotonat werden zu 4,6-Dihydroxy-2-methyl-5-n-butyl-pyridin kondensiert, welches mit  $\text{POCl}_3$  in 4,6-Dichlor-2-methyl-5-n-butyl-pyridin umgewandelt wird. Katalytische Reduktion (Pd-Kohle) führt zu 2-Methyl-5-n-butyl-pyridin, die anschließende Oxydation mit Selendioxyd zu Fusarinsäure (5-n-Butyl-pyridin-2-carbonsäure).

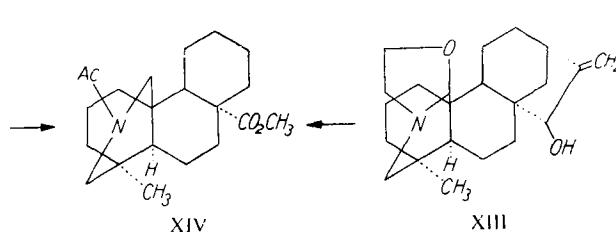
Die etwa 40 Vorträge zur Strukturaufklärung und über die Synthese und Biosynthese der Alkaloide offenbarten, daß man gegenwärtig noch weit von einer auch nur einigermaßen umfassenden Kenntnis dieser Gruppe von Naturstoffen entfernt ist. Insbesondere die Untersuchung unerforchter Pflanzen-Arten — wie sie beispielsweise gerade Australien in großer Mannigfaltigkeit zu bieten hat — verspricht weitere Überraschungen für die Zukunft. Dabei dürften nicht nur neuartige Alkaloid-Strukturen, sondern auch pharmakologisch interessante Substanzen zu erwarten sein.

*E. Ritchie, W. C. Taylor und J. T. Pinhey* (Sydney) beschäftigten sich mit der Konstitution des Himbacins aus *Himantandra baccata* (*Himantandraceae*) (North Queensland). Die Substanz,  $C_{22}H_{38}O_2N$ , besitzt ein tertiäres Stickstoff-Atom, eine N-Methyl-Gruppe, eine  $\gamma$ -Lacton-Gruppe sowie eine trans-disubstituierte Doppelbindung. Bei der Reduktion mit Lithiumaluminimumhydrid entsteht ein Diol, das durch Behandlung mit Säure in ein Anhydrodiol,  $C_{22}H_{37}ON$ , überführt werden kann. Aus den Produkten der Palladium- und Selen-Dehydrierung, der erschöpfenden Methylierung und des oxydativen Abbaus ergibt sich Formel XI für Himbacin. Die Kristallstruktur von Himbacin-hydrobromid bestimmten *J. Fridrichsons* und *A. McL. Mathieson* (Melbourne).



Die Synthese des Pleurospermins,  $\omega$ -(2-Piperidyl)-3-methoxy-4-hydroxy-acetophenon, eines Alkaloids aus den Blättern von *Cryptocarya pleurosperma* (Lauraceae) gelang J. W. Loder (Melbourne) durch Umsetzung von 3-Methoxy-4-hydroxy-benzonitril mit zwei Äquivalenten  $\alpha$ -Picolyl-lithium zu  $\omega$ -(2-Pyridyl)-3-methoxy-4-hydroxy-acetophenon und anschließender katalytischer Reduktion (Platinoxyd nach Adams in essigsaurer Lösung).

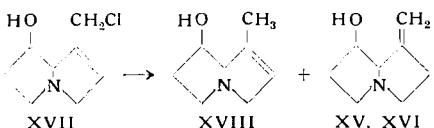
Die Diterpen-alkaloide Atisin (XII) aus *Aconitum heterophyllum* und Veatchin (XIII) aus *Garrya veatchii* unterscheiden sich lediglich durch die räumliche Anordnung des OH-substituierten Bicyclo-octan-Ringsystems. Durch mehrstufigen Abbau sowohl von XII als auch von XIII gelangte S. W. Pelletier (New York) zu demselben Ester XIV.



Mehrere Vorträge waren den Pyrrolizidin-Alkaloiden gewidmet, die in verschiedenen Pflanzenfamilien vorkommen und von denen einige auf Grund ihrer hepatotoxischen Eigenschaften Massenvergiftungen des Weideviehs verursachen können<sup>3).</sup> Neben der Struktur der Pyrrolizidin-Base hat auch die Art der Verzweigung in der C-Kette der Nee-Säuren Einfluß auf den Grad der Leberschädigung. R. Schoenial (Carshalton, England) berichtete über Versuche an Ratten mit synthetisch gewonnenen Analogen der Pyrrolizidin-Alkalioide. Im Harn von Ratten fand A. T. Dunn (Melbourne) nach intraperitonealer Injektion von Heliotrin neben dem unveränderten Alkaloid: Heliotrin-N-oxyd, Heliotridin und Heliotridin-N-oxyd. — Sarracain, zuerst aus *Senecio sarracenioides* isoliert, ist das Hauptalkaloid von *Senecio mikanioides (Compositae)*. Das Alkaloid stellt einen Di-ester des Platynecins mit Angelicasäure und Sarracänsäure dar. Für letztere wurde von T. A. Geissman (Los Angeles) und C. C. J. Culvenor (Melbourne) mit Hilfe des Kernresonanzspektrums die Struktur  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$  bewiesen. Die Angelicasäure ist im Sarracain mit der OH-Gruppe in 7-Stellung des Platynecins, die Sarracänsäure mit der 1- $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe veresterzt. — Zwei Isomere (XV, XVI) des 7-Hydroxy-1-methylen-pyrrolizidins von denen XV (Haupt-

<sup>3)</sup> Vgl. dazu z. B. die zusammenfassende Darstellung von F. L. Warren, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 12, 198 [1955].

alkaloid) die Konfiguration des (+)-Hydroxy-heliotridans, XVI die des Retronecanols besitzt, wurden aus *Crotalaria goreensis* (*Leguminosae*) isoliert. XVI und die (–)-Form von XV wurden bei Reduktion mit Zink aus den entsprechenden 7-Hydroxy-1-chlor-methyl-1,2-dehydro-pyrrolizidinen (XVII) erhalten (L. W. Smith und C. C. J. Culvenor, Melbourne). Bei der Reduktion entsteht ein Gemisch der 1-Methyl-1,2-dehydro-pyrrolizidine (XVIII) und der 1-Methylen-pyrrolizidine; je nach Reduktionsbedingungen können XVIII oder XV bzw. XVI im Überschuss erhalten werden:

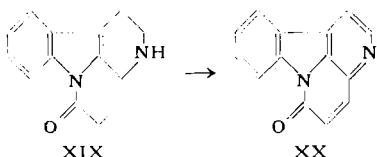


C. C. J. Culvenor bestätigte außerdem durch Synthese die von Kropmann und Warren<sup>4)</sup> vorgeschlagene Struktur der Senecinäsure. N. J. Leonard, S. W. Blum und M. Martell (Urbana, Ill.)<sup>5)</sup> berichteten über die Synthese des Pyrrolizidin-Ringsystems unter „zellmöglichen Bedingungen“ entsprechend den Vorstellungen von R. Robinson und C. Schöpf. Aus  $\gamma,\gamma'$ -Imino-bis-butyraldehyd bildet sich bei 7-tägigem Stehen in Phosphatpuffer (pH 7) durch doppelte Cyclisierung ein Pyrrolizidin-Derivat; Reduktion mit Natriumborhydrid führt zu 1-Hydroxymethyl-pyrrolizidin; Reaktionsablauf und stereochemische Probleme wurden diskutiert.

Als „Ololiuqui“ bezeichnen die Indianer Mexikos die Samen verschiedener Windengewächse (*Convolvulaceae*: z.B. *Rivea corymbosa* und *Ipomea tricolor*). Diese Samen spielen im religiösen Zeremoniell eine ähnliche Rolle zur Erzeugung von Rauschzuständen wie „Peyotl“ (*Anhalonium lewinii*) und „Teonanacatl“ (*Psilocybe-* und *Stropharia*-Arten). A. Hofmann (Basel) gelang nach der Aufklärung der „Teonanacatl“-Wirkstoffe nun auch die Isolierung halluzinogener Substanzen aus „Ololiuqui“. Wenigstens sechs Indol-Derivate sind in den Samen enthalten, die drei in relativ größeren Konzentrationen vorhandenen Verbindungen wurden als D-isolysergsäure-amid, D-Lysergsäure-amid bzw. Chanoclavin identifiziert. Es ist dies der erste Nachweis von Lysergsäure-Derivaten in höheren Pflanzen.

Ergometrin (S. E. Wright und M. Slaytor, Sydney) wird im Organismus der Ratte in 12- oder in 13-Stellung hydroxyliert; gleichzeitig treten die beiden dem Ergometrinin entsprechenden hydroxylierten Isomeren auf. Die OH-Gruppen werden bei allen vier Ergometrin-Metaboliten mit Glucuronsäure verknüpft.

Base XIX ist bereits aus Tryptamin und  $\alpha$ -Keto-glutarsäure dargestellt worden<sup>6)</sup>. Oxydation von XIX mit Palladium-Kohle in siedendem Nitrobenzol gab nun Canthinon (XX), ein Alkaloid, das bereits aus *Pentacerus australis* (*Rutaceae*) isoliert wurde<sup>7)</sup>.



Aegelenin,  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ , aus den Blättern von *Aegle marmelos*, ist nach A. Chatterjee und S. K. Roy (Calcutta) eine schwache einsäurige Base, die eine phenolische OH-Gruppe enthält. Das UV-Spektrum zeigt die Anwesenheit eines Chinazol-4-on-Ringes. Energischer alkalischer Abbau führte zu m-Hydroxy-diphenylamin und p-Hydroxy-benzoësäure. Oxydation von O-Acetyl-aegelenin mit Permanaganat lieferte 7-Hydroxy-1-phenyl-1,2-dihydro-2,4-chinazol-dion, das aus 5-Acetoxy-diphenylamin-2-carbonsäure und Harnstoff synthetisiert wurde. Aegelenin ist demnach 7-Hydroxy-1-phenyl-1,2-dihydro-4-chinazolon.

In den Wurzeln von *Chonemorpha macrophylla* und *C. penanensis* findet sich in Mengen von 0,3 bis 0,4 % das Alkaloid Chonemorphin. A. Chatterjee und B. Das (Calcutta) leiteten aus Abbauversuchen, IR- und Kernresonanzspektren die Struktur eines  $3\beta$ -Amino-20-dimethylamino-5 $\alpha$ -pregn-8-en mit der Doppelbindung zwischen C<sub>8</sub> und C<sub>9</sub> ab.

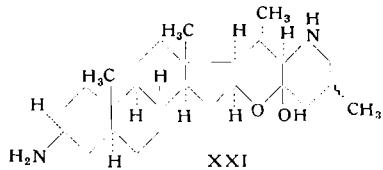
Für das Solanocapsin aus den Blättern und grünen Früchten von *Solanum pseudocapsicum*, *S. capsicum* und *S. hederifolia* schlagen K. Schreiber und H. Ripperger (Mühlhausen/Thür.) auf Grund neuer Untersuchungen Struktur XXI vor.

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1949, 2852.

<sup>5)</sup> Vgl. K. Babor, I. Jezo, V. Kalac u. M. Karvas, Chem. Zvesti 13, 163 [1959].

<sup>6)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2163 [1938].

<sup>7)</sup> Austr. J. Sci. Res., Ser. A, 5, 387 [1952].



H.-B. Schröter (Halle/Saale) berichtete über die Isolierung von Nornicotin (Hauptalkaloid), Nicotin, Anabasin und Isopeletierin aus *Salpiglossis sinuata* (*Solanaceae*), über die Biosynthese dieser Alkaloide sowie über Untersuchungen zur natürlichen Entstehung<sup>8)</sup> und sekundären Umwandlung der Pyridin-Alkaloide in verschiedenen Tabak-Arten.

E. Leete und P. Nemeth (Minneapolis) isolierten radioaktives Colchicin aus *Colchicum byzantinum* (*Liliaceae*) nach Injektion von DL-Phenylalanin-3-<sup>14</sup>C, DL-Tyrosin-2-<sup>14</sup>C, DL-Methionin-<sup>14</sup>CH<sub>3</sub> oder Natrium-1-<sup>14</sup>C-acetat. Das nach Infiltation von Phenylalanin-3-<sup>14</sup>C gewonnene Colchicin wurde in alkalischen Medium mit Kalium-eiser(III)-cyanid zu 3,4,5-Trimethoxy-phthalsäure-anhydrid (XXII) oxydiert, das in 3,4,5-Trimethoxy-benzoësäure (XXIII) umgewandelt wurde. Das bei der weiteren Decarboxylierung entstehende CO<sub>2</sub> wurde als Barium-<sup>14</sup>C-carbonat gemessen. XXII, XXIII und das Bariumcarbonat besaßen dieselbe spezifische Aktivität wie das für den Abbau verwendete Colchicin. Aus diesen Resultaten ist zu schließen, daß Phenylalanin (oder eine sehr nahe verwandte Verbindung) zugleich den Benzol-Ring des Colchicin-Moleküls und (mit der Seitenkette) einen Teil des angrenzenden Siebenringes liefert. Ein Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen, der von dem von Belleau<sup>9)</sup> postulierten Bildungsweg abweicht. [VB 383]

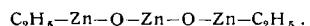
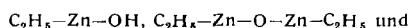
## GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

Mainz, am 29. September 1960

J. FURUKAWA, Yosida, Kyoto(Japan): Über die Polymerisation von Vinyl-Verbindungen, Alkylenoxyden und Aldehyden.

Die Polyäther haben zunehmend an Bedeutung gewonnen. Neben den bekannten Katalysatoren für die Polymerisation von Alkylenoxyden wie Metallalkoxyden, metallorganischen Verbindungen, Aluminiumoxyd und Strontiumcarbonat wurden einige neue gefunden, von denen besonders Systeme aus Aluminiumoxyd und Organometallverbindungen sowie solche aus Diäthylzink und Wasser Interesse verdienen. Sie führen in höheren Ausbeuten zu Polymeren mit höheren Molekulargewichten.

Die Reaktion von Aluminiumoxyd mit Diäthylzink gibt Strukturen der Form >Al—O—Zn—C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, die eine anionische Polymerisation ähnlich dem OH-Anion auslösen, jedoch die wachsende Kette nicht abbrechen können. Deshalb ergibt das so modifizierte Aluminiumoxyd Polymere mit höherem Molekulargewicht als ohne die Behandlung mit metallorganischen Verbindungen. Metallalkyle allein polymerisieren Alkylenoxyde zu nicht sehr hochmolekularen Produkten, dagegen steigt die katalytische Aktivität des Diäthylzink stark an, wenn gleichzeitig kontrollierte Mengen Wasser oder Alkohol anwesend sind. Für die Propylenoxyd-Polymerisation beträgt das optimale Mol-Verhältnis Diäthylzink zu Wasser etwa 1:1. Die auslösenden Bestandteile des Katalysators bestehen wohl besonders aus Verbindungen der Typen



Beim Acetaldehyd ist besonders die sog. Adsorptions-Polymerisation interessant. Dabei wird gasförmiger oder flüssiger Acetaldehyd bei tiefen Temperaturen (etwa -70 °C) zu Aluminiumoxyd gegeben, wobei im Verlaufe von einigen Stunden Polymerisation eintritt. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polyacetaldehyde liegen zwischen 10000 und 50000. Aus IR-spektroskopischen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Adsorption von Acetaldehyd an Aluminiumoxyd eine Verschiebung der Carbonyl-Bande des Aldehyds eintritt, die sich mit einer Polarisation der Carbonyl-Doppelbindung erklären läßt. Aus dem bei dieser Polymerisation entstehenden Polyacetaldehyd lassen sich amorphe Anteile mit Methanol und kristalline Anteile mit Chloroform extrahieren, wobei ein ebenfalls kristalliner Rückstand bleibt. Die Stereospezifität der Polymerisation läßt sich mit der regulären Anordnung des Monomeren an der Katalysatoroberfläche in Verbindung bringen. [VB 380]

<sup>8)</sup> Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharm. Ges. (im Druck).

<sup>9)</sup> Experientia 9, 178 [1953].