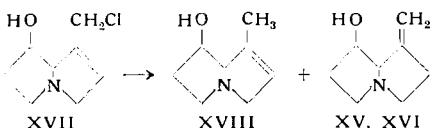


alkaloid) die Konfiguration des (+)-Hydroxy-heliotridans, XVI die des Retronecanols besitzt, wurden aus *Crotalaria goreensis* (*Leguminosae*) isoliert. XVI und die (–)-Form von XV wurden bei Reduktion mit Zink aus den entsprechenden 7-Hydroxy-1-chlor-methyl-1,2-dehydro-pyrrolizidinen (XVII) erhalten (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:

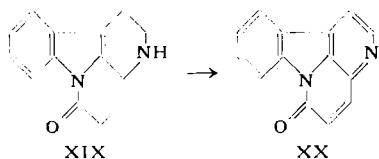


C. C. J. Culvenor bestätigte außerdem durch Synthese die von Kropmann und Warren<sup>4)</sup> vorgeschlagene Struktur der Senecinäsure. N. J. Leonard, S. W. Blum und M. Martell (Urbana, Ill.)<sup>5)</sup> berichteten über die Synthese des Pyrrolizidin-Ringsystems unter „zellmöglichen Bedingungen“ entsprechend 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.

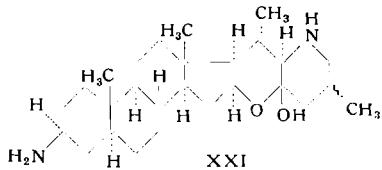
Für das Solanocapsin aus den Blättern und grünen Früchten von *Solanum pseudocapsicum*, *S. capsicum* und *S. hederifolia* schlagen K. Schreiber und H. Ripperger (Mühlhausen/Thür.) auf Grund neuer Untersuchungen Struktur XXI vor.

<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]

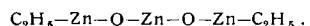
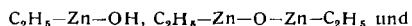
## GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

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].