

Positionen von Kettensegmenten zueinander bevorzugt sind, was zu einer Nahordnung im Sinne einer Parallelisierung der Ketten führt. Diese Abweichung von der Regellosigkeit dürfte mit steigender Temperatur und beim Quellen der Polymeren abnehmen oder ganz verschwinden.

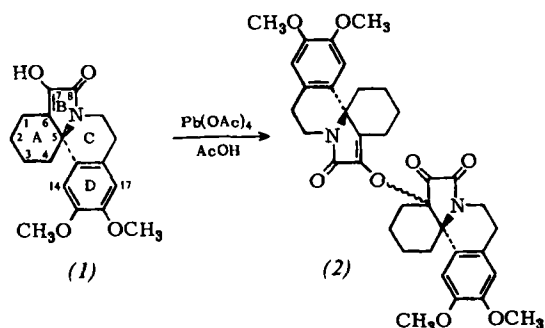
[*] Dr. J. Schwarz
Institute of Polymer Science,
University of Akron, Ohio (USA), und
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld, Adolf-Römer-Straße 2a

Synthese von *trans*-Erythrinanen

Von P.-R. Seidel (Vortr.) und A. Mondon[*]

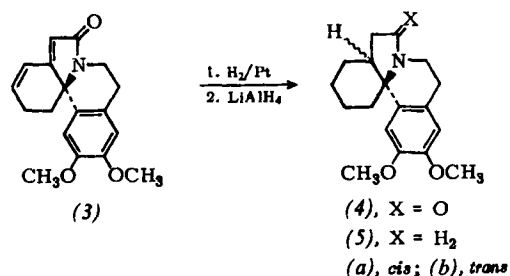
Für alle bis 1960 beschriebenen Erythrinane ist die Zugehörigkeit zur *cis*-Reihe (bezogen auf die Verknüpfung der Ringe A und B) bewiesen worden^[1]. *trans*-Erythrinane waren bisher unbekannt, obwohl sie sich im Modell leicht aufbauen lassen.

Im präparativen Maßstab wurde ein *trans*-verknüpftes Erythrinan-Derivat erstmalig aus dem Enol-lactam (1) bei der Oxidation mit Pb(OAc)₄ erhalten. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch fraktionierende Kristallisation in zwei isomere „Doppelmoleküle“ (2) (Fp = 240° und 270 °C) trennen.



Bemerkenswert ist die leichte Hydrierbarkeit der nicht mehr enolisierbaren Verbindungen. Sie nehmen glatt 3 mol H₂ auf und liefern beide nach Hydrogenolyse der Enolätherbindung *cis*-15,16-Dimethoxy-7 β -hydroxy-erythrinan-8-on, das unter gleichen Bedingungen aus (1) direkt erhalten wird. Dieser Befund bestätigt das Vorliegen *cis,trans*-isomerer Erythrinan-Derivate.

trans-Erythrinane, die an C-6 nicht substituiert sind, werden durch Hydrierung des Dien-lactams (3) mit Pt in Methanol oder Eisessig gewonnen. Nach chromatographischer Trennung der Lactame (4a) und (4b) und Reduktion mit LiAlH₄ werden die bekannte *cis*-Base (5a) und die neue *trans*-Base (5b) zugänglich.



Den spektroskopischen Strukturbeweis liefern die für beide Stereoisomeren identischen UV- und Massenspektren. In den NMR-Spektren der *trans*-Reihe beobachtet man für das aromatische Proton an C-14 eine starke Entschirmung. Zum chemischen Konfigurationsbeweis wurden die quartären Ammoniumbasen von (5a) und (5b) nach Hofmann bis zur

Aufhebung des chiralen Zentrums an C-6 abgebaut. Nach drei Schritten entstand bei beiden Versuchen das gleiche Biphenylderivat.

Pharmakologische Untersuchungen am isolierten, chronisch denervierten Rattenzwerchfell ergaben keinen Aktivitätsunterschied zwischen (5a) und (5b) sowie deren optischen Antipoden. Die Curarewirkung der Erythrinane ist somit weder struktur- noch konfigurationsspezifisch^[2].

[*] Dr. P.-R. Seidel [**] und Prof. Dr. A. Mondon
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[**] Jetzt: Troponwerke Dinklage & Co, 5 Köln-Mülheim

[1] A. Mondon u. K. F. Hansen, *Tetrahedron Letters* 1960, Nr. 14, 5.

[2] H. Lüllmann, A. Mondon u. P.-R. Seidel, *Naunyn-Schmiedeberg Arch. Pharmacol. exp. Pathol.* 258, 91 (1967).

Präparative Möglichkeiten der Reduktion höherer Übergangsmetallchloride in wasserfreiem Methanol

Von H. J. Seifert[*]

Gelöst in HCl-haltigem Methanol läßt sich VCl₃ zum V²⁺, TiCl₄ zum Ti³⁺ elektrolytisch reduzieren. ZrCl₄ wird in reinem Methanol nicht reduziert; vielmehr wird das Alkoholysegleichgewicht durch Entladen der H⁺-Ionen zur Bildung von Methoxy-Verbindungen verschoben. Die Reduktion von WCl₆ ist konzentrationsabhängig: In verdünnter Lösung entsteht dreiwertiges Wolfram, in konzentrierten Lösungen fällt durch Reduktion plus Alkoholyse grünes W₂Cl₄(OCH₃)₄ · 2 CH₃OH. Durch Reduktion bei kontrolliertem Potential entsteht aus VOCl₃ eine Lösung von VOCl₂.

Aus den gewonnenen Lösungen wurden in einigen Fällen feste Methanoladdukte isoliert. Durch Verdrängungsreaktionen wurden darüber hinaus Komplexe mit anderen organischen Liganden hergestellt und untersucht.

[*] Prof. Dr. H. J. Seifert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

Bestimmung von Spurenelementen in Kunststoffen durch Neutronenaktivierung und Gamma-Spektrometrie

Von H. Sorantin[*]

Zur Beurteilung der Eignung eines Kunststoffes für spezielle Verwendungszwecke, z.B. in der Elektrotechnik, Kerntechnik und Medizin, müssen Art und Menge der vorhandenen Spurenelemente genau bekannt sein. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe handelsüblicher Kunststoffe qualitativ und quantitativ analysiert. Da die Konzentration der Fremdelemente sehr gering war, erschien eine zerstörungsfreie Bestimmungsmethode besonders geeignet, bei der bereits alle Fehler vermieden werden, die durch das Entweichen flüchtiger Verbindungen beim Veraschen entstehen oder die während der chemischen Aufarbeitung durch Reagentien eingeschleppt werden.

Aus diesen Gründen wurde für die Spurenelementbestimmung die Neutronenaktivierungsanalyse gewählt. Für die Wahl bestimmend war auch die Tatsache, daß bei Kunststoffen, außer Teflon- und PVC-Sorten, keine störende Aktivierung der Grundsubstanzen auftritt.

Qualitativ konnten 23 Elemente durch ihre Radioisotope identifiziert werden. Die quantitative Analyse umfaßte 16 Elemente (Na, Al, Cl, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Br, Sb, Au) und erstreckte sich über einen Bereich von 10⁻⁴ bis 10³ ppm^[1].