

Was ist nun die *Ursache* dieser stratosphärischen Wettervorgänge selbst? Auch wenn wir sie als Eigenschwingungen der Atmosphäre auffassen, die nur zeitweise, etwa jahreszeitlich, unterdrückt werden – SCHMAUSS sprach kürzlich von «recessiven» Singularitäten¹ – muß irgendein Anlaß von außen her diese Schwingungen auslösen. HOFFMEISTER leugnet eine iridische Erklärung der Singularitäten und denkt an die alljährlich wiederkehrenden Schnittpunkte der Erdbahn mit den großen Meteorströmen (z. B. Perseiden um den 12. August, Leoniden 14.–16. November, usw.²). Aber die Verteilung der Witterungssingularitäten über das Jahr hin und ihr symmetrischer Aufbau zu den Solstitionen schließt eine solche Deutung meines Erachtens von vornherein aus. Ein Sonneneinfluß liegt nahe, vor allem auch deshalb, weil die wichtigsten Symmetriepunkte in unmittelbarer Nähe der Solstitionen oder der um 26–28 Tage später liegenden thermischen Extreme liegen. Wie eine derartige solare Wirkung zustande kommt, ob über eine Änderung der photochemischen Ozonherzeugung, ob über den noch hypothetischen Einfluß der chromosphärischen Eruptionen, das läßt sich zur Zeit nicht sagen. So wäre auch eine Stellungnahme zu den noch nicht im einzelnen begründeten Gedanken-gängen von W. LAUN³ über eine planetarische Steuerung dieser solaren Einwirkungen, soweit wahrscheinlich sie erscheint, verfrüht. Eine Untersuchung über etwaige Beziehungen zwischen Singularitäten und Sonnenflecken ist bereits im Gang. In einer neuesten Arbeit begründet – in anderem Zusammenhang – HAURWITZ⁴ die Hypothese von unmittelbar thermisch bedingten Druckänderungen in der Ozonschicht zwischen 20 und 40 km. Auch die jahreszeitliche Änderung des Einfallswinkels dürfte eine verschieden starke Absorption der UV-Strahlung in den einzelnen Breiten der Taghalbkugel bedingen; daraus ergeben sich Temperatur- und Druckänderungen in der Ozonschicht, die symmetrisch zu den Solstitionen Druckwellen auslösen können. F. MÖLLER⁵ denkt an einen mittelbaren Zusammenhang zwischen der Ozonmenge und troposphärischen Vorgängen über die Absorption der CO₂-Banden und den dabei erfolgenden Temperaturänderungen.

Auf jeden Fall geben uns diese Erkenntnisse die Möglichkeit, die *Schwankungen im Auftreten der Witterungssingularitäten*, auf deren extreme Abweichungen BAUR⁶ mit Recht hingewiesen hat, von neuen Gesichtspunkten aus zu betrachten. Im Einzeljahr können einmal ganz andere Rhythmen den Witterungsablauf beherrschen als die gewohnten kollektiven Wellen. So hat sich nachweisen lassen, daß in strengen Wintern besonders in Osteuropa andere Wellen und damit auch andere Singularitäten auftreten als in milden Wintern. Das Studium solcher «spezifischen» Singularitäten erscheint geeignet, uns weiter in die inneren Zusammenhänge des Wettergeschehens einzuführen.

Wenn wir das Ergebnis kurz zusammenfassen wollen, so gelangen wir zu folgenden Leitsätzen, die nicht als endgültige Erkenntnisse, sondern als Arbeitshypothesen der weiteren Erforschung der tieferen physikalischen Zusammenhänge dienen sollen, auf die in diesem Zusammenhang nicht weiter eingegangen werden kann:

¹ A. SCHMAUSS, Sitzber. Bayr. Akad. Wiss., Math. Nat. Abt. 149–193 (1943).

² C. HOFFMEISTER, «Die Meteore», Probl. kosm. Physik 17 (1937).

³ W. LAUN, Z. angew. Met. 305–309 (1943); 82–83 (1944).

⁴ B. HAURWITZ, Transact. Am. geophys. Un. 27, 161–163 (1946).

⁵ F. MÖLLER, Naturwiss. 148 (1943).

⁶ F. BAUR, Z. angew. Met. 310–314 (1943).

1. Das Grundgerüst des Singularitätenkalenders wird von kollektiven steuernden Wettervorgängen geliefert, die sich auch in der räumlichen Verteilung über der ganzen Nordhalbkugel nachweisen lassen.

2. Diese kollektiven Wellen halten, wenn auch mit starken Schwankungen der Amplitude, durch und treten immer wieder zu bestimmten Kalenderterminen auf, soweit sie einfache rationale Teiler der Jahreslänge sind. Die Singularitäten können also als höhere Oberschwingungen der Jahreslänge angesehen werden.

3. Die Existenz solcher kollektiver Schwingungen ist am ehesten verständlich, wenn wir sie in ungefährer Übereinstimmung mit Eigenschwingungen der Erdatmosphäre auffassen.

4. Der Sitz der als Singularitätswellen zu bezeichnenden Schwingungen ist vielfach in der Tropopausenregion, im Falle der 30,5-tägigen Welle in der Stratosphäre oberhalb 20 km Höhe zu suchen.

5. Luftmassenverschiebungen der unteren Troposphäre werden von diesen steuernden Vorgängen ausgelöst und können daher sekundär gleichfalls am «singularären» Witterungsablauf beteiligt sein.

6. Die Schwankungen im Auftreten der Singularitäten hängen mit dem Auftreten anderer Wellentypen zusammen.

H. FLOHN

Bad Kissingen, den 7. Juni 1947.

Summary

The existence of symmetries in the calendar of singularities in the average annual weather trend and the fixation of the symmetry points in atmospheric pressure within the calendar prove the causal connection between singularities and pressure waves. The maximum of the amplitude of an important wave (with a period of 30.5 days) is situated in the atmospheric layers above 20 km, that of waves with a period of 15 (or 18) days in the altitude of the tropopause. The same waves are found by Götz in the annual ozone trend. They extend over the whole northern hemisphere.

The length of these «collective» pressure waves are single rational divisors of the year. The singularities will be understood as higher harmonic oscillations of the annual period, partly located in the high stratosphere.

Dien-Synthesen im Aufbau von Östrogenen¹

Bereits E. DANE² versuchte, östrogene Hormone ausgehend vom 1-Vinyl-6-methoxy-3,4-dihydro-naphthalin herzustellen. Aus Berichten von alliierter Seite geht hervor, daß St. BREITNER³ am gleichen Ziel arbeitete und zu einem racemischen Isomeren des Östrons gelangt sein soll. Anläßlich eines Kolloquiums berichtete W. E. BACHMANN⁴ über analoge Versuche.

¹ 66. Mitteilung «Über Steroide» (65. Mitt. siehe Helv. chim. Acta 30, 1037 [1947]), sowie XX. Arbeit «Über östrogene Carbonsäuren» (XIX. siehe Exper. 3, 279 [1947]).

² E. DANE und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 532, 39 (1937).

³ St. BREITNER, Office of the Publication Board, Washington. Report No. 248, p. 20.

⁴ Gehalten am 9. Mai 1947 in der chemischen Anstalt der Universität Basel.

Im Zuge unserer Aufbausynthesen der Doisynol-säuren bedienten wir uns ebenfalls dieses Weges. So ließen wir Citraconsäureanhydrid auf 1-Vinyl-6-methoxy-3,4-dihydro-naphthalin einwirken und gewannen dabei ein Gemisch von Anhydriden, welches sich nach hydrolytischer Aufspaltung in zwei isomere Dicarbonsäuren zerlegen ließ. Die eine Säure lieferte bei energetischer Dehydrierung das 1-Methyl-7-methoxy-phenanthren (II) und stellt offenbar die 1-Methyl-7-methoxy-1,2,3,9,10,11-hexahydro-phenanthren-1,2-dicarbonsäure (Ia) dar, dessen mittels Diazomethan hergestellter Dimethylester (Ib) in kurzen Stäbchen kristallisierte.

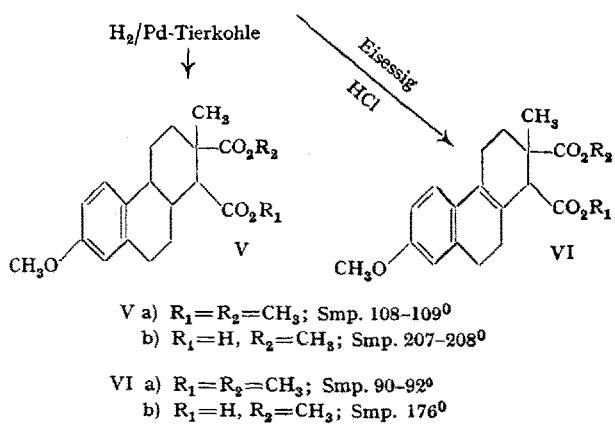
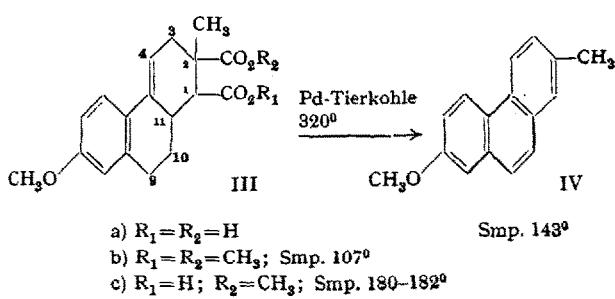
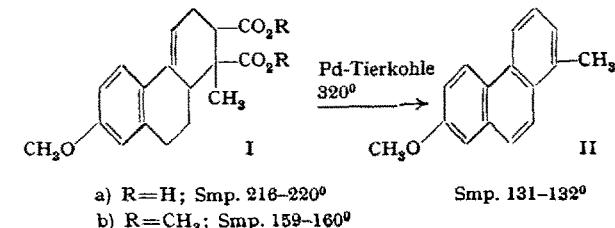
Palladium-Tierkohle nicht mehr hydrieren ließ. Der neue Ester entspricht offenbar der Formel VIa. Durch alkalische Verseifung ging VIa in den Halbester VIb über.

In den beschriebenen Dicarbonsäuren liegt ein Ausgangsmaterial vor zur Synthese von Verbindungen des Doisynoltypus, indem man in bekannter Weise die 1-Carboxylgruppe in die Methyl- oder Äthylgruppe überführt.

Über unsere weiteren Ergebnisse werden wir später berichten.

J. HEER und K. MIESCHER

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 10. Mai 1947.



Die andere Säure ging dagegen bei der Dehydrierung in das 2-Methyl-7-methoxy-phenanthren (IV) über und war die gewünschte 2-Methyl-7-methoxy-1,2,3,9,-10,11-hexahydro-phenanthren-1,2-dicarbonsäure (IIIa). Mit Hilfe von Diazomethan gewannen wir aus Säure IIIa den Dimethylester IIIb und aus letzterem durch milde Verseifung den Halbester IIIc. Hydrierte man den Dimethylester IIIb in Eisessig und in Gegenwart von Palladium-Tierkohle, so erhielt man den Ester Va. Dieser konnte zum Halbester Vb verseift werden.

Behandelte man dagegen den Dimethylester IIIb mit Eisessig-Salzsäure, so wurde die Doppelbindung verschoben und es entstand eine gut kristallisierende Verbindung, die sich in Eisessig und in Gegenwart von

The addition of citraconic anhydride to 1-vinyl-6-methoxy-3,4-dihydro-naphthalene according to DIELS-ALDER's method yielded two isomeric hydro-phenanthrene-dicarboxylic acids. One of these two acids has been converted into 2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4,9,10-hexahydro-1,2-dicarboxylic-acid.

Summary

Konfiguration des Periplogenins und *allo*-Periplogenins¹).

Die in verschiedenen *Strophanthus*-arten vorkommenden herzaktiven Glykoside werden in Gegenwart von Wasser durch Fermente, die in den Samen anwesend sind, weitgehend in die isomeren, aber biologisch unwirksamen *allo*-Formen umgelagert². Es steht fest, daß die Isomerisierung im Aglykonanteil vor sich geht, und es wurde vermutet, daß sie lediglich eine räumliche Umlagerung an einem Asymmetriezentrum darstellt. TSCHESCHE und Mitarbeiter³ nehmen an, daß dabei das Asymmetriezentrum C-17 betroffen wird, während BLOCH und ELDERFIELD⁴ glauben, daß die Umlagerung an C-14 stattfindet. Die bisher bekannten Tatsachen sprechen eher dafür, daß die erstere Annahme zutrifft⁵. Diese Ansicht vertreten auch PLATTNER und Mitarbeiter⁶ und konnten sie durch Vergleich von spez. Drehungen weiter stützen.

Am Beispiel des Periplogenins und *allo*-Periplogenins gelang es uns nun, durch Abbau zu zeigen, daß sich diese zwei Stoffe tatsächlich durch Raumisomerie an C-17 unterscheiden, wobei gleichzeitig die Konfiguration des Periplogenins weitgehend abgeklärt wurde.

¹ Die ausführliche Publikation erscheint in den *Helv. chim. Acta*.

² Zuerst wurde die Allomerisierung von W. A. JACOBS, *J. biol. Chem.* 88, 519 (1930) am Cymarin beobachtet.

³ R. TSCHESCHE, K. BOHLE, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 71, 654 (1938). – R. TSCHESCHE, K. BOHLE, W. NEUMANN, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* 71, 1927 (1938).

⁴ E. BLOCH, R. C. ELDERFIELD, *J. organ. Chem.* 4, 289 (1939).

⁵ A. KATZ, T. REICHSTEIN, *Pharmac. Acta Helv.* 19, 231 (1944).

⁶ PL. A. PLATTNER, L. Ruzicka, H. HEUSSER, E. ANGLIKER, *Helv. chim. Acta* 30, 1073 (1947).