

Sektion für Chemie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden
Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences
Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **134 (1954)**

PDF erstellt am: **18.04.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

4. Sektion für Chemie

Sitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

Samstag und Sonntag, den 25. und 26. September 1954

Präsident: Prof. Dr. Ch. BOISSONNAS (Neuchâtel)

Sekretär: Dr. R. VUILLE (Neuchâtel)

1. F. BEGEMANN, W. BUSER, H. R. v. GUNTEN und F. G. HOUTERMANS (Bern). – *Bestimmung extremer Th/U-Verhältnisse durch Aktivitätsvergleich radioaktiver Bleisotopen.*

Für radioaktive Altersbestimmungen an U- und Th-Mineralien, insbesondere an solchen, die gewöhnliches Pb als accessorisches Pb enthalten, ist es von großer Bedeutung, das Th/U-Verhältnis mit möglicher Genauigkeit zu bestimmen. Die Korrektur für accessorisches Pb läßt sich nämlich aus dem Isotopengehalt an ^{204}Pb , das auch im gewöhnlichen Pb nur zu etwa 1,5% vorhanden ist, nur mit begrenzter Genauigkeit durchführen. Es ist daher erwünscht, das Isotop ^{208}Pb zur Korrektur für accessorisches Pb mit heranzuziehen. Hiefür ist es aber erforderlich, auch extrem kleine Th-Gehalte von U-Mineralien mit hinreichender Genauigkeit bestimmen zu können, da von der gemessenen Isotopenhäufigkeit des ^{208}Pb die radioaktiv gebildete Menge an ThD abzuziehen ist. Der Gehalt an accessorischem Pb läßt sich mittels des ^{208}Pb mit viel höherer Genauigkeit bestimmen, als das durch Korrektur mit ^{204}Pb allein möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Messung des Th/U-Verhältnisses die schon früher von dem einen von uns¹ vorgeschlagene und gelegentlich angewandte ThB/RaD-Methode^{2, 3} benutzt. Diese Methode besteht in einer Analyse der zeitlichen Abfallskurve der Aktivität der Pb-Fraktion der Minerallösung. Für die Messung wurden mit Vorteil Bechergählrohre verwendet, die mit Hilfe von Standardlösungen für RaD und ThB geeicht wurden. Nach dem anfänglichen Abfall des RaB und seiner kurzlebigen Folgeprodukte, der mit etwa 60 Minuten Halbwertszeit erfolgt, ist die Aktivität während eines Zeitraumes von ca. 3–48 Stunden praktisch allein durch ThB + C + C'' gegeben, da bei einer Durchführung

¹ F. G. Houtermans, Sitzungsber. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1951, 123.

² H. v. Buttlar, Diss., Universität Göttingen 1952.

³ H. J. Wendt, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1952.

des Dithizonverfahrens die Bi-Isotopen zurückbleiben und der Anstieg des RaE nur mit 5 Tagen Halbwertszeit erfolgt. Im Fall extrem niedriger Verhältnisse ($\text{Th/U} < 10^{-3}$) wurde der zu messenden Lösung inaktives Pb zugesetzt und zunächst eine erste Pb-Extraktion durchgeführt, deren Sättigungsaktivität an RaE nach der RaD-Methode den Urangehalt der Lösung mit einer Genauigkeit von etwa 1% zu bestimmen gestattet. Eine zweite Extraktion aus der gleichen Mutterlösung erlaubt dann, da ThB, nicht aber RaD, praktisch vollständig nachgebildet wurde, eine sehr genaue Bestimmung des ThB-Gehaltes der Minerallösung. Es wurde gezeigt, daß unter Verwendung von etwa 1 g Uran in der Ausgangslösung noch ein Gehalt von Th/U von 10^{-4} nachweisbar war. An einer Probe von Joachimsthaler Pechblende konnte gezeigt werden, daß in dieser das Verhältnis $\text{Th/U} < 2 \cdot 10^{-4}$ ist. Eine Messung des Th/U-Verhältnisses an einem Yttrocrasit (Katanga) ergab, daß die Methode auch bei großem Th-Gehalt gut brauchbar ist.

2. W. BUSER, W. FEITKNECHT und P. GRAF (Bern). — *Ionenaustauschreaktionen in anorganischen Festkörperverbindungen.*

Der Isotopenaustausch an Mn-Oxyden ist in den letzten Jahren verschiedentlich untersucht worden. Es ist aber bisher nicht gelungen, zwischen den Austauschigenschaften, der chemischen Konstitution und der Struktur der Verbindungen einfache Zusammenhänge aufzufinden.

Um die Verhältnisse möglichst eindeutig zu gestalten, wurde bei der Präparation der untersuchten Verbindungen darauf geachtet, einheitliche, chemisch und strukturell definierte Präparate herzustellen. Austauschversuche von gelösten und radioaktiv markierten Mn(II)-Ionen mit Aufschlammungen von $\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$ und Manganiten zeigten den Zusammenhang zwischen dem Austauschvermögen und der Struktur. Das kompakte Kristallgitter des $\beta\text{-MnO}_2$ schließt eine Ionenwanderung im Kristallinnern aus. Es findet nur ein geringer oberflächlicher Austausch statt. Demgegenüber besitzen $\alpha\text{-MnO}_2$ und die untersuchten Manganite ein stark ausgeprägtes Austauschvermögen. $\alpha\text{-MnO}_2$ besitzt eine lockere Struktur, die von Kanälen durchsetzt ist, in denen offensichtlich leicht bewegliche Kationen sitzen. Die Manganite weisen ein Doppelschichtengitter auf mit ungeordneten Zwischenschichten, die ebenfalls leicht bewegliche Kationen enthalten. Austauschfähig ist das in der Festkörperverbindung eingebaute Mn(II), während Mn(IV) am Austausch praktisch nicht teilnimmt.

Bei $\gamma\text{-MnO}_2$ -Präparaten mit gleicher Struktur, aber mit verschiedenem Ordnungsgrad nahm das Austauschvermögen des Mn(II) mit zunehmendem Ordnungsgrad ab. Durch anodische Abscheidung hergestelltes Oxyd zeigte das größte, bei erhöhter Temperatur rekristallisiertes Oxyd das kleinste Austauschvermögen, während gefälltes Oxyd eine Zwischenstellung einnimmt.

Eine Sonderstellung nehmen die fehlgeordneten Manganomanganite ein, die in der Zusammensetzung von $\text{MnO}_{1,70}$ bis $\text{MnO}_{1,95}$ variieren kön-

nen. Hier nimmt auch das Mn(IV) am Austausch teil. Bei den Präparaten mit einem Oxydationsgrad über $\text{MnO}_{1,9}$ wurde sogar eine 100%ige Austauschreaktion des Mn(IV) gefunden. Oberflächenmessungen mit Gasadsorption nach der BET-Methode zeigten, daß diese Präparate aus Anhäufungen «zweidimensionaler» Kristallite bestehen. Das heißt, die Schichtdicke der Kristallite beträgt im Durchschnitt nur 2–3 Atomlagen, was die besondere Reaktionsfähigkeit erklärt. Bei den Präparaten mit einem Oxydationsgrad unter $\text{MnO}_{1,9}$ ist die Austauschreaktion des Mn(IV) unvollständig. Der austauschende Anteil nimmt mit dem Oxydationsgrad ab. Die Auswertung der Oberflächenmessung ergibt hier in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund Schichtpakete mit einer Dicke von ca. 5–10 Atomlagen.

3. W. FEITKNECHT, F. BLATTER (Bern). – *Einlagerungsverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd*. – Kein Manuskript erhalten.

4. W. FEITKNECHT, W. HOPPE, F. BLATTER (Bern). – *Strukturbestimmungen von Einlagerungsverbindungen von Nitrophenolen in Zinkhydroxyd mit optischen Methoden*. – Kein Manuskript erhalten.

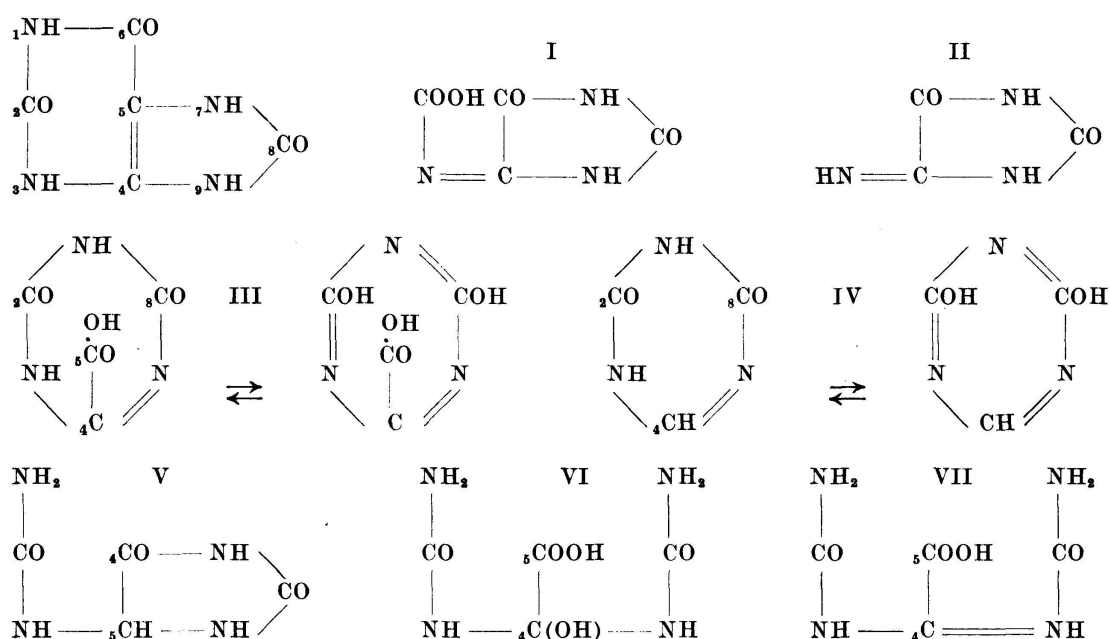
5. H. BRANDENBERGER, R. BRANDENBERGER (Bern). – *Isotopenversuche über den Harnsäureabbau (3. Mitt.)*.

Einer der Autoren¹ hat kürzlich über die Oxydation von Harnsäure zu Oxonsäure (Allantoxansäure, I) und Allantoxaidin (II) berichtet. Mit Hilfe von ^{14}C - und ^{15}N -markierten Ausgangsprodukten konnte gezeigt werden, daß unsere Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus dieses Abbaues, über die genetischen Beziehungen zwischen Harnsäure und I und II sowie über deren Struktur revidiert werden müssen. Oxydation von Harnsäure-5- ^{14}C mit alkalischem H_2O_2 hat nun die früheren Versuche mit Harnsäure-2- ^{14}C , -4- ^{14}C , -6- ^{14}C , -8- ^{14}C und -7- ^{15}N ergänzt und deren Resultat bestätigt. Die für Oxonsäure und Allantoxaidin vorgeschlagenen s-Triazin-Strukturen III (2,4-Dioxy-6-carboxy-1,3,5-triazin) und IV (2,4-Dioxy-1,3,5-triazin) wurden durch Infrarot- und Ultraviolett-Spektren belegt. Der Triazinring bildet sich aus einem offenkettigen System, welches die Harnsäurepositionen 1,2,3,4,9,8,7 in der erwähnten Reihenfolge enthält, wobei als Substituent in 4 das frühere C-Atom 5 in Form einer Carboxylgruppe steht. Solche Verbindungen sind die Allantoinsäure sowie deren allerdings nicht isolierte Oxydationsprodukte VI und VII.

Die beiden Triazine können auch durch Oxydation von Harnsäure mit Permanganat über Allantoin (V) als Zwischenstufe hergestellt werden. Sie sind dann genetisch mit den durch Peroxyd-Oxydation erhaltenen Verbindungen identisch, was auf gleiche Oxydationsmechanismen

¹ H. Brandenberger, Helv. Chim. Acta 37, 641 (1954), Biochem. et Biophys. Acta 15, 108 (1954).

hindeutet. Bildung und Weiterabbau von V verläuft ebenfalls über die vorerwähnte, kettenförmige und von der Harnsäure intakt übernommene Atomanordnung 1,2,3,4,9,8,7 mit dem früheren C-Atom 5 als Substituent in 4. Damit ist nun aber auch am Allantoin selbst bewiesen, daß bei der Bildung aus Harnsäure sowie beim weiteren Abbau der Imidazol-Ring am vormaligen C-Atom 5 aufspaltet und nicht in 4, wie man es in so manchen Lehrbüchern dargestellt sieht. Untersucht wurde auch die Cyanursäure, die sich bei der alkalischen Harnsäureoxydation bilden kann. Alle erhaltenen Präparate waren aufgebaut aus den früheren C-Atomen 2, 4 und 8. Das ist wohl vereinbar mit einer Bildung durch oxydative Decarboxylierung von III, nicht aber mit einer Entstehung aus Uroxansäure durch oxydative Decarboxylierung zu Carbonyl-diharnstoff und Ringschluß unter NH_3 -Abspaltung.



6. R. SCHWYZER, B. ISELIN und M. FEURER (Ciba AG, Basel). – Über aktivierte Ester von Carbonsäuren.

Durch Einführung von negativen Substituenten in die Alkoholkomponente von Methylestern werden sogenannte *aktivierte Ester* erhalten, welche zur Acylierung von organischen Aminen verwendet werden können. Unter diesen neuartigen Acylierungsmitteln haben sich bisher am besten die *Cyanmethylester*, RCOOCH_2CN , bewährt. Zur Aktivierung von Carbobenzyloxy-aminosäuren und -peptiden sowie anderer empfindlicher Säuren dürften diese Derivate Vorteile aufweisen gegenüber den gebräuchlichen Säurechloriden, -aziden, -anhydriden u.ä. Allgemein besitzen sie folgende Eigenschaften:

1. Sie sind in milder Reaktion und in sehr guten Ausbeuten zugänglich (Reaktion von Säure, Triäthylamin und Chloracetonitril);
2. sie sind mit verdünnten Säuren und Basen leicht von Begleitstoffen zu befreien;

3. sie lassen sich leicht durch Kristallisation, Destillation oder Chromatographie reinigen und in diesem Zustande aufbewahren;
4. sie reagieren bei Zimmertemperatur selektiv mit primären, aliphatischen Aminen, Aminosäure- und Peptid-estern.

7. B. ISELIN, M. FEURER und R. SCHWYZER (Ciba AG, Basel). – *Aktivierter Carbonsäureester als Acylierungsmittel.*

Eine vergleichende Untersuchung über die Geschwindigkeit der Acylierung von aliphatischen Aminen mittels aktiver Ester von Aminosäuren hat ergeben, daß die Ester des Cyanmethylalkohols und des Dicarbäthoxymethylalkohols die weitaus stärkste Aktivierung aufweisen; andere Ester, wie der Carbäthoxymethylester, Methoxymethylester und p-Nitrophenyl-methylester, zeigen eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Acylierung von Aminen ist auch weitgehend von der Basizität und Konstitution des Amins abhängig. Während primäre aliphatische Amine durch aktive Ester rasch bei Zimmertemperatur acyliert werden, reagieren aromatische Amine erst bei höherer Temperatur, und auch bei sekundären Aminen ist die Reaktion erschwert.

Die Verwendung von aktiven Estern für die Synthese von Peptiden ergibt sehr gute Ausbeuten, besonders wenn eine der zu verknüpfenden Aminosäuren den Glycinrest enthält. Die Reaktionszeit beträgt in diesem Falle 1–5 Stunden. Bei der Bildung einer Peptidbindung zwischen zwei komplizierteren Aminosäuren tritt eine relativ starke sterische Hinderung der Reaktion durch die Aminosäurereste auf, was eine Verlängerung der Reaktionszeit bis auf 48 Stunden erfordert.

8. J. KOLLONITSCH, O. FUCHS, V. GABOR (Budapest). – *Die Erdalkaliborohydride und ihre Anwendungen in organischen Synthesen.* – Kein Manuskript erhalten.

9. A. STOLL, TH. PETRZILKA, J. RUTSCHMANN, A. HOFMANN, HS. H. GÜNTARD (Basel). – *Über die Stereochemie der Lysergsäuren und Dihydrolysergsäuren.* – Kein Manuskript eingegangen.

10. HEINZ HEINEMANN, G. A. MILLS, H. SHALIT und W. S. BRIGGS (Houdry Process Corp., Marcus Hook, Pa., USA). – *Kohlenwasserstoffreaktionen mittels eines bifunktionellen Katalysators.*

Die Rolle bifunktioneller Katalysatoren, Isomerisierung, Ringschließung und Dehydrierung von Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffen zu fördern, wird besprochen. Derartige Katalysatoren sind zusammengesetzt aus kleinen Mengen eines Metalls, das eine Hydrier-Dehydrierfunktion besitzt, wie Nickel oder Platin, auf einem Träger mit Säureeigenschaften, wie gewissen Tonerdestoffen, Kieselsäure-Tonerde usw.

Die Metallfunktion verleiht dem bifunktionellen Katalysator Vorzüge bei Förderung von Reaktionen, die auch durch die Säurefunktion allein katalysiert werden können, wie z.B. bei der Isomerisierung von Paraffinen. Diese Vorzüge beruhen auf der Fähigkeit der Erzeugung wenigstens kleiner Mengen von Olefinen aus gesättigten Verbindungen. Die Fähigkeit zur Bildung von Olefinen und somit von Carboniumionen durch katalytische Dehydrierung ermöglicht für den Säurekatalysator nicht nur gute Umwandlungsergebnisse, sondern auch erhöhte Selektivität. Dies beruht auf zwei Umständen, nämlich der Vermeidung hoher Temperaturen zur Bildung von Olefinen durch Wärmespaltung und der Möglichkeit, die Reaktion in Gegenwart von zugesetztem Wasserstoff auszuführen, der bei Berührung mit dem Hydrierkatalysator die Bildung äußerst wasserstoffarmer Stoffe, wie Schlamm oder Koks, verhindert.

11. A. STOLL, A. HOFMANN und R. BRUNNER (Basel). – *Über ein neues Alkaloid vom Typus der Mutterkornalkaloide.*

Durch Vermittlung von Herrn Dr. J. Renz erhielten wir aus Afrika Sklerotien, die auf der tropischen Kolbenhirse *Pennisetum typhoideum* Rich. im Tschadgebiet gesammelt worden waren¹. Es handelt sich um Sklerotien eines Pilzes, der sehr wahrscheinlich der Gattung *Claviceps* zugeordnet werden muß. Nach einem für die Extraktion der Alkaloide aus Mutterkorn üblichen Verfahren ließ sich aus 15 g Sklerotien ein Alkaloidgemisch isolieren, das bei der chromatographischen Aufteilung 24 mg eines kristallisierten Alkaloids lieferte, das in allen Eigenschaften mit dem von M. Abe² in japanischem Grasmutterkorn aufgefundenen Agroclavin (III) übereinstimmte. Daneben erhielten wir eine kleinere Alkaloidfraktion, deren Menge für eine Identifizierung zu gering war.

Versuche, den afrikanischen Mutterkornstamm *in vitro* zu züchten, in der Hoffnung, daß er auch in saprophytischer Kultur namhafte Alkaloidmengen bilde, verliefen erfolgreich³. Sowohl aus den Mycelien wie aus den Kulturfiltraten konnten Alkaloidfraktionen gewonnen werden, die sich mittels Chromatographie an Aluminiumoxyd in kristallisierte, einheitliche Komponenten zerlegen ließen. Mit absolutem Chloroform wurde Agroclavin eluiert, das schon in den Sklerotien gefunden worden war. Chloroform, das 0,5 % Methanol enthielt, eluierte aus der Aluminiumoxydsäule ein Alkaloid, das wir für identisch mit Elymoclavin (II) halten, das M. Abe und Mitarbeiter⁴ in den Sklerotien eines *Claviceps*-Stammes, der auf dem japanischen Gras *Elymus mollis* Tri. gedeiht, entdeckt haben.

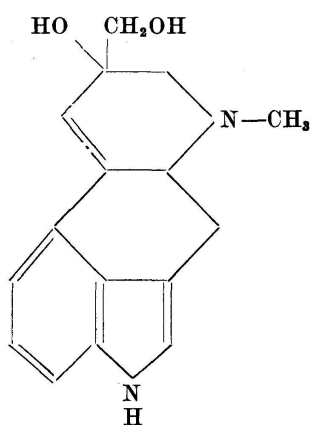
¹ Herrn Dr. J. Renz sei auch an dieser Stelle für die Überlassung des Pflanzenmaterials bestens gedankt.

² Ann. Rep. of the Takeda Res. Lab. 10, 73 (1951).

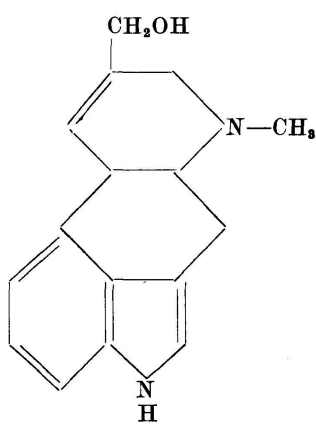
³ Darüber werden wir in einer demnächst in den *Helvetica Chimica Acta* erscheinenden Publikation zusammen mit A. Brack und H. Kobel, welche diese Versuche durchführten, ausführlich berichten.

⁴ M. Abe, T. Yamano, Y. Kozu und M. Kusumoto, J. Agr. Chem. Soc. Jap. 25, 458 (1952).

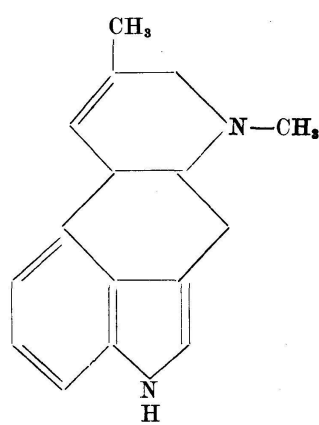
Mit Chloroform, das 2 % Methanol enthielt, wurde schließlich ein drittes, bisher unbekanntes Alkaloid ins Filtrat gewaschen. Das neue Alkaloid, für das wir den Namen *Penniclavin* vorschlagen, kristallisiert aus Methanol oder Aceton in rechteckigen Blättchen, die bei 222° (korr.) unter Zersetzung schmelzen. In Pyridin zeigt es ein spez. Drehvermögen $[\alpha]_D^{20} = +151^\circ$. Die Werte der Elementaranalyse stimmen auf die Bruttoformel $C_{16}H_{18}O_2N_2$. Das UV-Spektrum zeigt Maxima bei 240 $m\mu$ und 315 $m\mu$ und stimmt mit demjenigen der Lysergsäure und Isolysergsäure vollkommen überein. Eine komplexe Bande im IR-Spektrum bei 2,8–2,9 μ deutet auf das Vorliegen einer primären OH- und einer NH-Gruppe hin. Bei der Glykolspaltung mit HJO_4 wurde Formaldehyd nachgewiesen, wodurch sich die Gruppierung $>COHCH_2OH$ zu erkennen gibt. Auf Grund dieser Befunde wird für das Penniclavin die Strukturformel I vorgeschlagen, aus welcher die nahe Verwandtschaft mit dem Elymoclavin (II) und dem Agroclavin (III) ersichtlich ist.



I
Penniclavin



II
Elymoclavin



III
Agroclavin

Es haben noch gesprochen: P. Schmidt, Basel; H. Dahn, Basel; J. Solms, Zürich; E. Sury, J. Heer, E. Urech, K. Hoffmann, Basel; R. Witzinger, Basel; H. Zollinger, Basel.