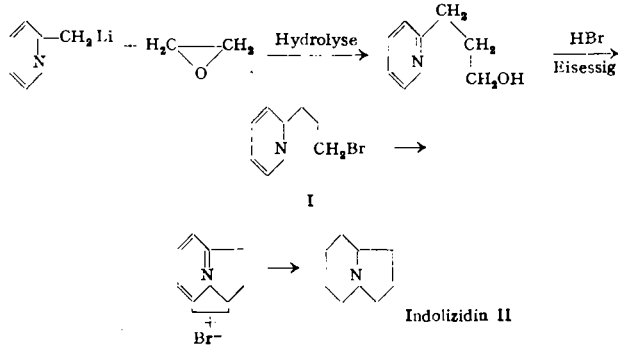


am 17. Juli 1951

K. WINTERFELD, Bonn: Die Alkaloide der Lupinen.

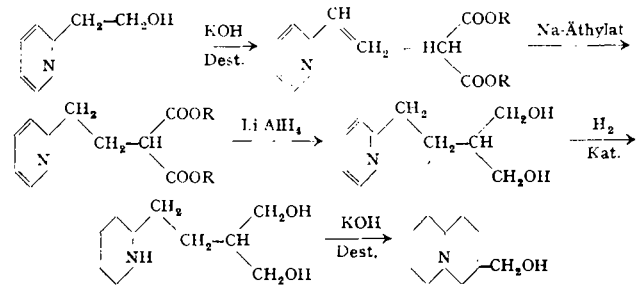
Lupinin, das kristallisierte Alkaloid der gelben und schwarzen Lupine, C₁₀H₁₉ON, ist, wie der vergleichende oxydative Abbau von Roh- und Reinstlupinin ergab¹⁾, von einem schwer abtrennbaren strukturisomeren Alkaloid, Alkolupinin (4-Lupinin) begleitet. Eine Synthese des 4-Lupinins beschrieben schon früher K. Winterfeld, F. W. Holschneider und F. Friedländer²⁾. Da die Ausbeute infolge der vielen Reaktionsstufen sehr zu wünschen übrig ließ, versuchte Vortr. mit E. Müller³⁾ die Synthese zu vereinfachen:



Der Versuch scheiterte jedoch, da das erstmals beschriebene 1-(2-Pyridyl)-3-brompropan (I) schon bei Zugabe von Spuren Alkali Pyridoniumsalz-Bildung einging. Die katalytische Hydrierung des Pyrido-

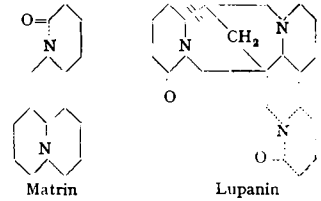
¹⁾ K. Winterfeld u. F. W. Holschneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 137 [1931].
²⁾ Arch. Pharmaz. 277, 192 [1939].
³⁾ Diplomarbeit Bonn 1951.

niumsalzes führte glatt zum δ-Conicein (II, Indolizidin). Die Synthese des 3-Lupinins gelang gemeinsam mit C. Heinen⁴⁾:



Die Trennung des Racematgemisches der beiden epimeren Formen geschah durch Sublimation im Hochvakuum. Während das eine Racemat kristallin erstarrte, Fp 54–57°, bildete das andere ein hellgelbes Öl, Kp 0,001 85–90°. Die kristalline Fraktion lieferte ein Phenylurethan, Fp 92–95°.

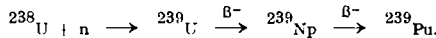
Das Lupanidin ist nach Untersuchungen des Vortr. eine strukturisomere Begleitbase des Lupanins, des Hauptalkaloides der blauen Lupine. Wie er mit Dr. M. Rink fand, erwies sich dieses mit Matrin, einem Alkaloid, das bisher nur in Sophoraarten nachgewiesen wurde, identisch. Die Beziehungen dieser beiden strukturisomeren Alkaloide erläutern die nachfolgenden Formeln.



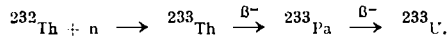
⁴⁾ Diplomarbeit Bonn 1951. W. [VB 306]

Rundschau

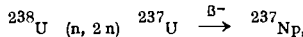
Transurane in der Natur. Plutonium ist aus verschiedenen Erzen abgetrennt worden. Sein Verhältnis zum Uran ist in Pechblende und Monazitsanden, in denen der Uran-Gehalt zwischen 0,24% und 50% schwankt, verhältnismäßig konstant. Es wurde nur ²³⁸Pu gefunden, das vermutlich nach folgender Reaktion entsteht:



Die dazu notwendigen Neutronen können entweder durch die spontane Spaltung des Uran, (α, n)-Reaktionen, hervorgerufen durch die Wirkung von α-Teilchen der schweren radioaktiven Elemente auf leichtere Kerne des Erzes und kosmische Strahlung entstehen. Als obere Grenze für ²³⁸Plutonium in Pechblende aus Kanada und Belgisch-Kongo konnte man ein Teil ²³⁸Pu in 4 × 10¹⁵ Teilen Erz festlegen. Eine obere Grenze für das hypothetische ²⁴⁴Pu in brasilianischem Monazit wurde (entspr. einer Halbwertszeit von 10⁸ Jahren) als ein Teil ²⁴⁴Pu in 3,6 × 10⁶ Teilen Erz ermittelt. Man nimmt an, daß ²³³Uran und die Angehörigen der (4n + 1)-Serie in der Natur in geringsten Mengen vorhanden sind und zwar gebildet durch:



Kleinere Mengen ²³⁷Np aus der Reaktion:



sind auch vorhanden. Der Betrag an Transplutonium-Elementen in der Natur scheint zu gering zu sein, um nachgewiesen werden zu können, es sei denn, es gibt noch unbekannte sehr langlebige Isotope von ihnen. (NSA. 5, 394 [1951]) —Bo. (141)

Als neues Plutonium-Isotop konnte das ²⁴²Pu mit der Halbwertszeit von etwa 5 · 10⁵ Jahren, das α-Teilchen aussendet, nachgewiesen werden. Es entsteht aus ²⁴²Am. (NSA. 1951, 114). —Bo. (123)

Californium-Isotope wurden im 60 Zoll Cyclotron in Berkeley durch Beschuß von natürl. Uran mit Kohlenstoff-Ionen (C-Kernen) erhalten. In unwägbarer Menge konnte ²⁴⁴Cf (Halbwertszeit 45 min), das vermutlich durch die Reaktion ²³⁸U (¹²C, 6n) ²⁴⁴Cf entsteht, erhalten werden. Es sendet α-Teilchen mit 7,1 MeV aus. Ferner wurde eine α-Strahlung von 6,8 MeV nachgewiesen, die von dem neuen Isotop ²⁴⁶Cf herrühren dürfte. Dieses entsteht nach: ²³⁸U (¹²C, 4 n) ²⁴⁶Cf. Die Halbwertszeit des ²⁴⁶Cf beträgt etwa 35 h. (NSA. 1951, 360). —Bo. (121)

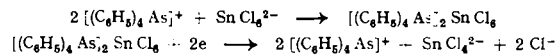
Das Absorptions- und Emissionsspektrum des Promethiums. Mit Hilfe einer 5-mg-Probe von ¹⁴⁷Pm aus Spaltungen wurden Hauptabsorptionsbanden bei 494,5, 548,5, 568,0, 685,5 und 735,5 (± 0,5) mμ gefunden. Die stärksten Pm-Linien liegen bei 3892,1, 3910,26, 3919,09, 3957,75 und 3998,96 (± 0,02) Å. Bei einigen von ihnen wird eine Hyperfeinstruktur vermutet. (J. Res. Natl. Bur. Standards 46, 85–98 [1951]). —Bo. (122)

Kationen-Austauschharze zur Trennung der Transurane benutzte G. T. Seaborg. Entwickelt wurde mit Ammoniumcitrat-Lösung. Die Elemente ordnen sich in der Reihenfolge Pu, Am, Cm, Bk in der Säule an, während Cf durchläuft. (Fortune 1951, 7, 107/112). —W. (135)

Zur Chemie der Transurane sind einige amerikanische Patente bekannt geworden: S-haltige Verbindungen des Neptuniums lassen sich durch Reaktion von Neptunium-dioxyd, -hydroxyd, -carbonat oder deren Gemischen mit S-haltigen Agentien wie H₂S und CS₂ zwischen 700 und 1500° C darstellen. Halogenide der Transurane erhält man, wenn man bei höheren Temperaturen Oxyde oder Oxyhalogenide der Metalle mit Al und Halogen oder direkt mit Al-Halogeniden umsetzt. Eine interessante Anwendung soll Plutonium-acetylacetonat finden: es liefert Schutzschichten für Metalle, wenn es im Vakuum verdampft und auf kalten Metallteilen niedergeschlagen wird. (A. P. 2545 612, 2549 920, 2545 606. Chem. Engng. News 23, 2282 [1951]). —W. (134)

Die Atommassen von ¹H, ¹²C und ³²S, bezogen auf ¹⁶O, wurden von A. O. Nier zu 1,008165 ± 0,000004, 12,003842 ± 0,000006 und 31,982218 ± 0,000025 bestimmt. (Physic. Rev. 81, 624 [1951]). —Bo. (152)

Zinn(IV)-Salze lassen sich polarographisch bestimmen, wenn man nach J. M. Kolthoff und R. A. Johnson Tetraphenyl-arsonium-chlorid als Katalysator zusetzt. Das SnCl₄²⁻-Anion läßt sich allein nur schwer amperometrisch reduzieren. Wird jedoch Tetraphenyl-arsonium-chlorid zum Zinn-Salz im molaren Verhältnis 1:40 zugesetzt, verläuft die Reduktion glatt, da undissoziiertes Tetraphenyl-arsonium-hexachlorostannat rascher reduziert wird als Hexachlorostannat selbst. Die Bildung des Komplexes verläuft rasch.



Der Diffusions-Strom dieser polarographischen Stufe läßt sich leicht messen und ist deshalb für die quantitative Bestimmung des Zinns gut geeignet. In Gegenwart von Blei bildet sich die polarographische Stufe bei positiveren Potentialen aus, als die Blei-Stufe beginnt. Die Titration wird in 20proz. Äthylalkohol und unter Zusatz von genügenden Konzentrationen Salzsäure und Natriumchlorid ausgeführt, um das Ausfallen des Komplexsalzes zu verhindern. (Analyt. Chemistry 23, 574 [1951]). —J. (101)

Das System ZrO₂/SO₃/H₂O wurde von J. D'Ans und H. Eick untersucht: Die Isothermen bei 39,7 und 72° C zeigen den Charakter von Schmelzdiagrammen, deren Hauptäste basischen Sulfaten und Zirkonschwefelsäuren entsprechen. Die Zusammensetzung der Bodenkörper wechselt. Zur Einstellung der Gleichgewichte sind teilweise 5 Monate nötig. Im Bereich des Molverhältnisses ZrO₂: SO₃ = 1:1 treten viscose Lösungen auf, die auf Großmolekül-Bildung hindeuten und Tyndall-Effekt zeigen. Beim Eintrocknen ergaben sie Gläser. — Die Löslichkeit von ZrO₂ beträgt bei Zimmertemperatur nur ~10⁻⁶%. — (Z. Elektrochem. 55, 19/28 [1951]). —W. (172)