

Zusammenfassung.

Es wird über die Analyse einer weiteren Samenprobe von *Strophanthus amboënsis* aus SW-Afrika berichtet. Nach Fermentierung wurden in Kristallen erhalten: Sarverosid 0,064%, Intermediosid 2,59%, Inertosid 0,11%, Leptosid 0,005%, Ambosid 0,12%, Kwangosid 0,049%, Panstrosid 0,94%, Ambostrosid 0,16% und ein neues Glykosid OS. 399 0,01%. Ein unbekannter Stoff J liess sich papierchromatographisch feststellen aber bisher nicht rein isolieren. Der Stoff kristallisiert teilweise mit Panstrosid. Ein weiterer unbekannter Stoff F, der teilweise mit Ambosid kristallisiert, wurde indirekt nachgewiesen. Nach milder Hydrolyse und Acetylierung des Geningemisches wurde ein unbekanntes acetyliertes Genin OS. 420 isoliert. Kwangosid dürfte auch in den anderen Samenproben aus SW-Afrika enthalten gewesen sein. Es ist schwer von Leptosid und Ambosid zu trennen.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

9. Verbrennungsmethode für flüchtige organische Verbindungen zur Isotopenanalyse des Kohlenstoffs

von P. Baertschi und M. Thürkauf.

(29. XI. 55.)

Durch die im folgenden beschriebene Verbrennungsmethode lässt sich der Kohlenstoff vieler flüchtiger organischer Verbindungen, im speziellen von Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten, auf einfache und quantitative Weise in Bariumcarbonat überführen. Die organische Substanz wird hiezu in einem abgeschlossenen Kolben mit vorgelegter Barytlösung im Sauerstoffüberschuss an einem Hochspannungsfunken verbrannt. Die Bestimmung von ^{14}C erfolgt durch Aktivitätsmessung am ausgeschiedenen Bariumcarbonat; für die massenspektrometrische Messung der relativen Häufigkeit von ^{13}C wird Kohlendioxyd verwendet, das aus dem Bariumcarbonat durch wasserfreie Phosphorsäure entwickelt wird.

Die in Fig. 1 dargestellte Anordnung erlaubt eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz, sowie die quantitative Absorption des dabei gebildeten Kohlendioxyds. Es lassen sich somit alle Ungenauigkeiten in der Isotopenanalyse, welche durch Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei unvollständiger Verbrennung und Absorption auftreten können, vermeiden.

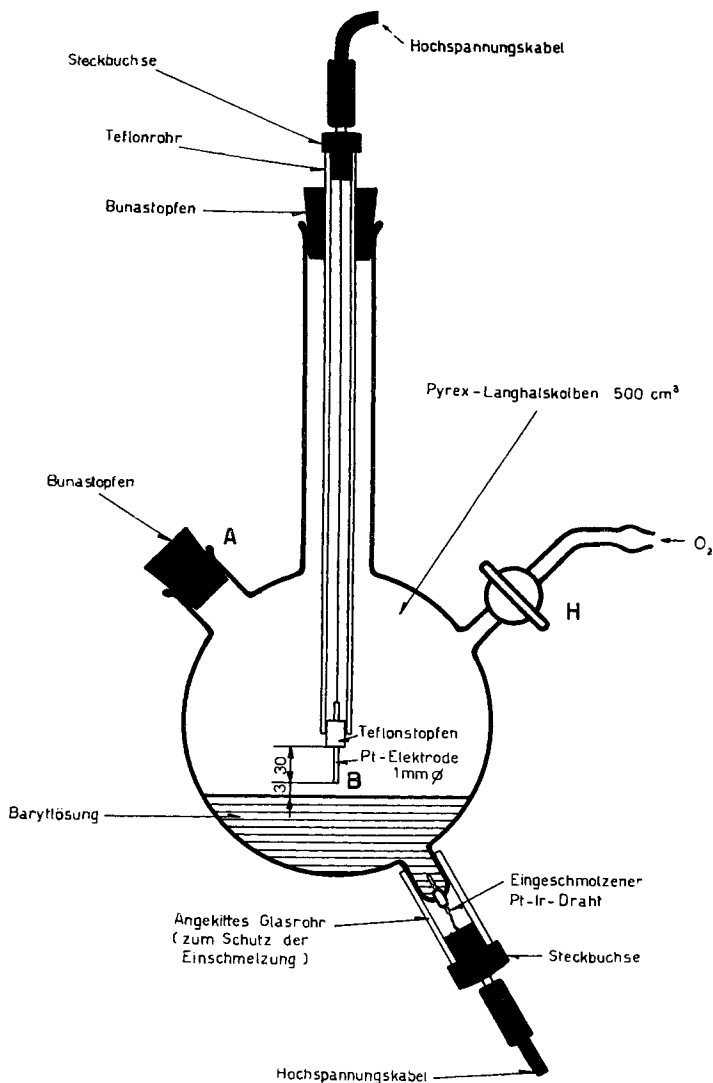


Fig. 1.

Reaktionskolben zur Verbrennung flüchtiger organischer Stoffe und zur Absorption des gebildeten Kohlendioxyds.

Durchführung der Verbrennung. Bei geöffnetem Stutzen A wird der Kolben durch den Hahn H mit CO_2 -freiem Sauerstoff gut ausgespült. Bei schwacher Durchströmung des Kolbens mit Sauerstoff werden durch den Stutzen A etwa 50 ml klare, gesättigte Bariumhydroxydlösung und 1–10 mg der zu verbrennenden Substanz eingefüllt. Bei halogenhaltigen Stoffen empfiehlt sich der Zusatz von 5–10 ml CO_2 -freiem Wasserstoffperoxyd (1%ig)¹⁾ zur Barytlösung, um die bei der Verbrennung entstehenden

¹⁾ H_2O_2 -Lösungen lassen sich durch Zufügen der notwendigen Menge (z. B. 1 $\frac{0}{100}$) von Barytlösung CO_2 - und carbonatfrei machen. Die nach dem Absetzen der Carbonat-trübung gebrauchsfertige H_2O_2 -Lösung ist einige Wochen haltbar.

Halogenoxyde zu reduzieren, die ihrerseits den bei der nachfolgenden Neutralisation benötigten Indikator zerstören würden. Die bei der Zugabe der H_2O_2 -Lösung entstehende perlmutterglänzende Fällung von Peroxyhydrat stört die Verbrennung in keiner Weise.

Die Verbrennung erfolgt bei vollständig verschlossenem Kolben, indem man unter leichtem Erwärmen (50–60°) etwa 1 Std. zwischen der Pt-Elektrode und der Lösung einen Hochspannungsfunken brennen lässt (Wechselstrom 15 mA, 10–20 Watt, Klemmenspannung des unbelasteten Transformators 15000 Volt).

Nach dem Abkühlen wird zur vollständigen Absorption des CO_2 etwa 1 Min. kräftig durchgeschüttelt. Anschliessend wird durch den Stutzen A nach Zugabe von Phenolphthalein das überschüssige Bariumhydroxyd mit 0,2-n. Salzsäure neutralisiert. Dabei muss gut umgeschwenkt werden, um lokales Auflösen des Bariumcarbonats zu vermeiden. Nach dem Neutralisieren wird das Carbonat abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Das beschriebene Verfahren hat sich für die C-Isotopenanalyse von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol als sehr zweckmässig erwiesen und dürfte auch für zahlreiche andere flüchtigen Verbindungen zuverlässige Ergebnisse liefern. Die Verbrennung erfolgt um so schneller, je grösser der Dampfdruck der organischen Verbindung über der Barytlösung ist. Dementsprechend ist das Verfahren z. B. nicht anwendbar auf saure Stoffe.

Die mittels der beschriebenen Verbrennungsmethode erzielbare Reproduzierbarkeit von $^{13}C/^{12}C$ -Analysen wurde an Tetrachlorkohlenstoff geprüft. Es ergab sich dabei, dass die Streuung der erhaltenen $^{13}C/^{12}C$ -Verhältnisse innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 0,02\%$ des Massenspektrometers (Consolidated-Nier 21–201) lag.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen eines von der *Schweizerischen Kommission für Atomforschung* finanzierten Forschungsprogrammes durchgeführt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

10. 2,4-Dioxo-3,3-dialkyl-6-alkyl(aryl und aralkyl)-piperidine

von A. H. Lutz und O. Schnider.

(2. XII. 55.)

In unserer ersten Arbeit¹⁾ über Schlafmittel der 2,4-Dioxo-tetrahydro-pyridin- und -piperidinreihe wurde über den Einfluss der Alkylreste in 3-Stellung auf Intensität und Dauer des Schlafes berichtet.

Unlängst²⁾ konnten wir zeigen, dass die Einführung einer Methylgruppe in die 5-Stellung des 2,4-Dioxo-3,3-diäthyl-piperidins (I)³⁾ zu einer Verbindung mit vertiefter Schlafwirkung führt, dem 2,4-

¹⁾ O. Schnider, Festschrift Emil Borell 1936, 195.

²⁾ O. Schnider & A. Lutz, *Experientia* 10, 135 (1954).

³⁾ Wirkstoff des Hustenmittels Sedulon (Roche).