

SUMMARY

The hitherto unknown compounds 5-(2-Pyridyl)-thiazole and 2-(N-Thioformyl- ω -aminoacetyl)-pyridine have been synthesized. The stability constants of the Cu^{2+} -1:1-complexes of 5-(2-Pyridyl)-thiazole, 2-(2-Pyridyl)-thiazole and 4-(2-Pyridyl)-thiazole have been measured and are discussed. Evidence for the coordination of the sulphur atom in 5-(2-Pyridyl)-thiazole is given.

Institut für Anorganische Chemie,
Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. KAHMANN, H. SIGEL & H. ERLLENMEYER, *Helv.* **47**, 1754 (1964).
- [2] K. KAHMANN, E. CLASS & H. ERLLENMEYER, *Experientia* **20**, 297 (1964).
- [3] R. MENASSÉ, B. PRIJS & H. ERLLENMEYER, *Helv.* **40**, 554 (1957).
- [4] E. KLINGSBERG, *Pyridine and its Derivatives II*, Interscience Publishers, New York 1961, S. 228; R. F. KNOTT & J. G. BRECKENRIDGE, *Canad. J. Chemistry* **32**, 512 (1954).
- [5] G. ANDEREGG, *Helv.* **46**, 2397 (1963).
- [6] A. E. MARTELL & M. CALVIN, *Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen*, S. 143, Verlag Chemie, Weinheim 1958.
- [7] MASAKI OHTA, *J. pharmac. Soc. Japan* **71**, 869 (1951) (*Chem. Abstr.* **46**, 4002a (1952)).

31. Über spezifisch adsorbierende Silicagele IV¹⁾

von H. Erlenmeyer und H. Bartels

(17. XII. 64)

Für die Deutung der an der Ausbildung von spezifisch adsorbierenden Silicagelen [1] beteiligten Mechanismen ist die Beobachtung von Bedeutung, dass die Prägung unter den beschriebenen Bedingungen nicht mit allen Verbindungen durchführbar ist. Wie aus den in der Tabelle zusammengestellten Versuchen hervorgeht, lässt sich über das Prägevermögen rein empirisch ein Anhaltspunkt gewinnen durch die Ermittlung des Rf-Wertes der Verbindung bei normaler Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mit Wasser als Fließmittel.

Es zeigt sich, dass eine spezifische Prägung auftritt, wenn die Rf-Werte klein sind. Sicherlich sind – mit Wasser als Fließmittel – die den Rf-Wert bedingenden Eigenschaften der Molekel nicht hinreichend, um die «Güte» der Prägung zu bestimmen [7]. So ist zu bedenken, dass nur solche Molekeln abgebildet werden können, die eine bestimmte minimale Grösse aufweisen, welche wiederum durch die Grösse der abbildenden Bausteine – der SiO_4 -Tetraeder – bedingt ist. Andererseits muss, da die Ausbildung des Gels nur in einer genügend sauren Lösung langsam genug erfolgt, die Prägestanz in ca. 3N HCl genügend stabil und löslich sein²⁾.

¹⁾ Mitt. III s. [1].

²⁾ Nach BERNHARD [8] liefert die Salzsäuremethode von DICKEY [9] sehr viel bessere Resultate als die Essigsäuremethode. Wir konnten diese Beobachtung bestätigen.

Rf-Werte und Prägevermögen verschiedener Substanzen

Rf ^{a)} ×100	Substanz	Sprüh- mittel ^{b)}	Prägung	Literatur
0	Amid des Methylorange	7	+	[2]
0	Rhodamin B	7	+	[2]
5	Camphersulfonsäure	1	+	[3]
10	Atropin	2	+	[4]
10	5,6-Benzochinolin	3	+	[5]
15	3,4-Benzochinolin	3	+	[5]
15	7,8-Benzochinolin	3	+	[5]
20	1,10-Phenanthrolin	3	+	[5]
20	Scopolamin	2	+	[4]
20	Ephedrin	4	+	[2]
25	2,2'-Bipyridin	6	+	[5]
25	4-Isopropylantipyridin	5	+	[1]
30	Chinolin	3	+	[5]
30	Äthylorange	7	+	[6]
30	Cycliton	2	+	[1]
30	4-Methylthiazol-5-carbonsäure-diäthylamid	2	+	[1]
35	Nicotinsäureäthylester	2	+	[2]
40	Pyramidon	5	+	[1]
45	Nicotin	3	+	[2]
45	Antipyrin	5	+	[1]
50	4-Aminoantipyrin	5	+	[1]
55	Methylorange	7	+	[6]
55	Coramin	3	+	[1]
65	Theobromin	2	—	[2]
75	<i>o</i> -Phenylendiamin	3	—	[6]
75	Isonicotinsäureamid	2	—	[2]
80	Thymin	2	—	[2]
85	Nicotinsäure	2	—	[2]
85	Anthranilsäure	4	±	[2]
90	<i>p</i> -Aminobenzoessäure	4	—	[2]
90	Isonicotinsäure	2	—	[2]
100	Salicylsäure	3	—	[2]

^{a)} Die Reihenfolge der Substanzen – sie sind nach steigendem Rf geordnet – stimmt etwa mit derjenigen überein, die sich ergibt, wenn man sie nach fallendem $c_{\text{ads. kontr.}}$ ordnet, d. h. nach der Menge Substanz, die von gleichen Mengen Gel aus Lösungen gleicher Konzentration unspezifisch adsorbiert wird.

^{b)} Sprühmittel: 1) Methylorange, 2) DRAGENDORFF's Reagens, 3) Im UV. sichtbar, 4) Ninhydrin, 5) $\text{FeCl}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, 6) FeSO_4 , 7) sichtbar.

Die verschiedenen Substanzen wurden in den für die Bestimmung des Rf-Wertes günstigen Konzentrationen auf Platten mit Kieselgel G «MERCK» aufgetragen und chromatographiert. Der Nachweis erfolgte je nach Substanz im UV.-Licht oder mit Sprühreagenzien.

SUMMARY

The substances which give specific adsorbing footprints on silica gels seem to be those having sufficiently low Rf-values in thin layer chromatograms on silica gel with water as solvent.

Institut für anorganische Chemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

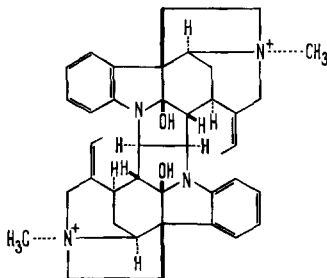
- [1] H. BARTELS & H. ERLLENMEYER, *Helv.* **48**, 285 (1965).
 [2] Unveröffentlichte Resultate.
 [3] R. CURTI & U. COLOMBO, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3961 (1952).
 [4] A. H. BECKETT & P. ANDERSON, *J. Pharmacy Pharmacol.* **11**, 258T (1959).
 [5] H. ERLLENMEYER & H. BARTELS, *Helv.* **47**, 1285 (1964).
 [6] H. ERLLENMEYER & H. BARTELS, *Helv.* **47**, 46 (1964).
 [7] J. L. MORRISON, M. WORSLEY, D. R. SHAW & G. W. HODGSON, *Canad. J. Chemistry* **37**, 1986 (1959).
 [8] S. A. BERNHARD, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4946 (1952).
 [9] F. H. DICKEY, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **35**, 227 (1949).
 [10] E. STAHL, «Dünnschichtchromatographie», Springer, Berlin 1962.

32. Die Struktur des Alkaloids C-Calebassin

von M. Fehlmann, H. Koyama¹⁾ und A. Niggli

(18. XII. 64)

Strukturvorschläge für das biquartäre Calebassen-Alkaloid C-Calebassin²⁾ mit der Summenformel $C_{40}H_{48}O_2N_4^{++}$ sind von P. KARRER und Mitarbeitern [3] gemacht worden; einer Bestätigung bedurfte vor allem die Verknüpfung der beiden strychninartig gebauten Molekelhälften. Die Kristallstrukturbestimmung des Jodids $C_{40}H_{48}O_2N_4J_2 \cdot nH_2O$ hat nun – bis auf die hier nicht untersuchte Frage nach der absoluten Konfiguration – erwiesen, dass die in [3] angegebene Variante Ia (vgl. Strukturformel) zutrifft.



C-Calebassin-jodid kristallisiert mit 4 Formeleinheiten und n (vermutlich 2) Molekeln Kristallwasser pro Formeleinheit in einer orthorhombischen Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 15,6_4$, $b = 17,8_4$, $c = 14,4_4$ Å; die Raumgruppe ist $P2_12_12_1 - D_{2h}^4$. Nach der WEISSENBERG-Mehrfachfilm-Methode wurden etwa 5000 unabhängige RÖNTGEN-Reflexe gemessen; aus den Intensitäten der etwa 1500 Reflexe niedrigster Ordnung konnten zunächst nach der PATTERSON-Methode die Lagen der Jodatome und anschliessend nach der Schweratom-Methode in dreidimensionalen FOURIER-Synthesen die Lagen aller C-, O- und N-Atome ermittelt werden. Zur Zeit beträgt der als Mass für die Übereinstimmung zwischen beobachteten und auf Grund des Strukturmodells berechneten Intensitäten übliche sog. R -Wert 20%.

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Shionogi Research Laboratory, Fukushima-ku, Osaka (Japan).

²⁾ Synonima: C-Toxiferin II [1]; C-Strychnotoxin I [2].