

metrisch unter Verwendung einer Platin/Sauerstoffelektrode vorgenommen³⁾. Dieses Verfahren gestattet die Erfassung von 1 µg C mit einer Genauigkeit von ± 10%. Für die spektrochemische Bestimmung eignete sich die Linie C III 2296,86 Å⁴⁾, deren Messung nur nach Aufnahme mit einem Spektrographen großer Dispersion möglich ist. Die Anregung erfolgte im energiereichen Funken unter Verwendung von Kupferelektroden. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung. Die Kohlenstoffgehalte von 32 untersuchten Serpentin liegen zwischen 0,003 und 0,03% (diejenigen von Talkschiefern um 0,001%). Die Eklogite weisen unterschiedliche Gehalte auf, wobei der Eklogit vom Weißenstein bei Stambach mit 0,45% C eine Sonderstellung einnimmt.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor MATTHES, Würzburg, begonnen. Eine Zusammenstellung aller analytischen Ergebnisse und die sich daraus ergebenden petrogenetischen Folgerungen sollen einer demnächst erscheinenden ausführlichen Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Frankfurt a.M., Mineralogisches Institut der Universität (Direktor: Prof. Dr. H. O'DANIEL), Laboratorium für Spektrochemie und Geochemie

PAULA HAHN-WEINHEIMER

Eingegangen am 29. Juni 1956

¹⁾ SPECKER, H., u. H. HARTKAMP: *Angew. Chem.* 67, 173 (1955).

²⁾ KRAUSE, P.: *Diss.* Frankfurt a.M. 1955.

³⁾ FISCHER, J., u. W. SCHMIDT: *Erzmetall* 8, 529 (1955).

⁴⁾ GATTERER, A., u. J. JUNKES: *Ric. spettroscop.* 1, 1 (1938).

Amperometric Determination of Cadmium by Ferrocyanide: Corrigendum

In the previous communication¹⁾, the composition of the complex formed by cadmium and ferrocyanide has been investigated amperometrically. The sample of cadmium sulphate employed for this purpose was of B.D.H. ANALAR quality and was recrystallised and dried at 160° C. We regret to report that calculations of the results have been made, by mistake, on the basis of the hydrated sample (3 CdSO₄ · 8 H₂O). This led to the erroneous deduction that the composition of the precipitated complex was Cd K₂[Fe(CN)₆]₁. The data returned here in Table 1 were obtained with Cd⁺⁺ solution, the strength of which was estimated gravimetrically as pyridine thiocyanate²⁾. These indicate that the complex formed is Cd₂K₆[Fe(CN)₆]₄ over the entire range of ferrocyanide investigated.

Table 1. *Amperometric estimation of Cd⁺⁺*. Volume of Cd⁺⁺ solution taken = 25 ml.; supporting electrolyte = 0.5 M KCl

Strength of a ¹⁾		Obs. titre b ²⁾	Volume calc. c ³⁾	
Cd ⁺⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆]		* ⁴⁾ Cd ₂ K ₆ [x] ₄	** ⁵⁾ CdK ₂ [x]
12	100	2.45	2.4	3.0
10	100	2.0	2.0	2.5
12	50	4.8	4.8	6.0
10	50	4.05	4.0	5.0
8	50	3.2	3.2	4.0
6	50	2.45	2.4	3.0
12	25	9.6	9.6	21.0
10	25	8.0	8.0	10.0
8	25	6.4	6.4	8.0
6	25	4.75	4.8	6.0

a¹⁾ Strength of Cd⁺⁺ Soln resp. of K₄[Fe(CN)₆] Soln. in mM.

b²⁾ Observed titre value in ml. c³⁾ Volume calculated on the basis of *) Cd₂K₆[Fe(CN)₆]₄ resp. **) CdK₂[Fe(CN)₆].

Department of Physical Chemistry, Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur, India

N. A. RAMAIAH, S. K. D. AGARWAL and S. L. GUPTA

Eingegangen am 9. Juni 1956

¹⁾ RAMAIAH, N. A. S. K. D. AGARWAL and S. L. GUPTA: *Naturwiss.* 43, 197 (1956).

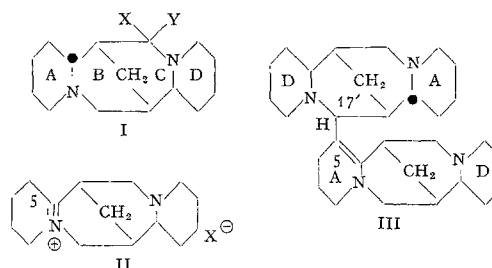
²⁾ VOGEL: *Text Book of Inorganic Analysis* p. 428. Lengmans 1951.

Konstitution und Synthese des β-Diplospartyrens

Dehydriert man (–)-Sparteine C₁₅H₂₆N₂ (I; X=Y=H) mit Natriumhypobromit¹⁾, so entsteht bei p_H 6 das bei 149 bis 150° schmelzende β-Diplospartyren C₃₀H₄₈N₂, das sich leicht in das isomere, bei 178 bis 179° schmelzende α-Diplospartyren um-

lagert. Wie wir vor kurzem zeigen konnten²⁾, wird das Sparteine dabei zunächst zu Dehydrobasen dehydriert, in deren Salzen die Doppelbindung von einem der beiden Stickstoffatome ausgeht. Diese treten dann durch Aldimkondensation zu den Diplospartyren zusammen.

Nun wird Sparteine durch Quecksilberacetat in essigsaurer Lösung im Ring A zu einer Dehydroverbindung dehydriert³⁾, die in der durch II wiedergegebenen Salzform an C⁵ eine reaktionsfähige Methylengruppe trägt. Durch Chromsäure wird Sparteine dagegen im Ring C zu einer Dehydro-Verbindung dehydriert, deren Pseudobase das 17-Oxysparteine (I; X=H, Y=OH) ist⁴⁾. Kaliumhexacyanoferrat(III) oxydiert Sparteine an derselben Stelle glatt zum 17-Oxysparteine (I; X+Y=O)⁵⁾.



Nimmt man nun an, daß bei der Oxydation des Sparteins mit Hypobromit primär die Verbindung II und das 17-Oxysparteine nebeneinander entstehen, dann könnte letzteres als Pseudobase mit der reaktionsfähigen Methylengruppe von II unter Wasserabspaltung zu einem Dimeren der Formel III zusammenzutreten. Dabei könnten sich zwei an C¹⁷ stereoisomere Verbindungen bilden, deren Bildungsweise und Konstitution unseren Vorstellungen vom Aufbau des α- und β-Diplospartyrens entsprechen würden²⁾.

Wir haben nun gleiche Mengen der gut kristallisierten Perchlorate aus den genannten Verbindungen in wäßriger Lösung bei p_H 8 zusammengegeben und beim Aufarbeiten nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur in 63%iger Ausbeute β-Diplospartyren vom Rohschmelzpunkt 144° (Mischprobe; Mutarotation in salzsaurer Lösung; Umwandlung in α-Diplospartyren) erhalten⁶⁾. Seine Konstitution wird demnach durch die Formel III wiedergegeben, in der zugleich die Konfiguration an allen Asymmetriezentren mit Ausnahme der an C¹⁷ gesichert ist⁷⁾.

Nach dem Kalottenmodell sollte in III das Wasserstoffatom an C¹⁷ an dem durch die Ringe B + C gebildeten Acht-ring in trans-Stellung zu der beiden Ringen gemeinsamen Methylengruppe stehen. Das Stereoisomere (H an C¹⁷ in cis zur Methylenbrücke) erscheint demgegenüber kaum konstruierbar. Ob α-Diplospartyren tatsächlich, wie wir bisher annehmen²⁾, an C¹⁷ stereoisomer ist, oder ob eine durch Hinderung der freien Drehbarkeit an C¹⁷ bedingte Stereoisomerie vorliegt, wird noch näher untersucht.

Arbeitet man bei der vorstehenden Synthese bei p_H 2, so erhält man wie bei der Dehydrierung mit Hypobromit neben β- auch α-Diplospartyren.

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Darmstadt

CLEMENS SCHÖPF und KARLFRIED KELLER

Eingegangen am 20. Juni 1956

¹⁾ WOLFFENSTEIN, R., u. J. REITMANN: *Biochem. Z.* 186, 269 (1927). — RINK, M.: *Liebigs Ann. Chem.* 588, 131 (1954).

²⁾ SCHÖPF, C., u. H. L. DE WAAL: *Chem. Ber.* 89, 909 (1956).

³⁾ WINTERFELD, K., u. C. RAUCH: *Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* 272, 273 (1934); die Konstitution wurde von N. J. LEONARD, P. D. THOMAS u. V. W. GASH, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1552 (1955), bewiesen.

⁴⁾ RINK, M., u. K. GRABOWSKY: *Naturwiss.* 42, 343 (1955); wir danken Frl. Privatdoz. Dr. RINK für die Mitteilung der genauen, bisher noch nicht veröffentlichten Oxydationsvorschrift.

⁵⁾ AHRENS, F. B.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 38, 3268 (1905). — SCHÖPF, C., u. W. BRAUN: *Liebigs Ann. Chem.* 465, 138 (1928). — GALINOVSKY, F., u. G. KAINZ: *Mh. Chem.* 77, 137 (1947).

⁶⁾ Die spezifische Drehung des ganz reinen β-Diplospartyrens in Chloroform fanden wir jetzt zu [α]_D²⁰ = –281° (0,69%ige Lösung).

⁷⁾ In den Formeln ist die den Ringen B und C gemeinsame Methylengruppe vor der Papierebene anzunehmen; ein Punkt (●) bedeutet, daß an diesem Kohlenstoffatom das H-Atom an dem aus den Ringen B und C gebildeten 8-Ring in cis-Stellung zu der erwähnten Methylengruppe steht.