

Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.
Wissenschaftlicher und administrativer Teil = Actes de la Société
Helvétique des Sciences Naturelles. Partie scientifique et administrative
= Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 145 (1965)

Vereinsnachrichten: Section de chimie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 31.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

4^o Section de chimie

Session de la Société suisse de chimie
Samedi 25 septembre 1965

Président: Prof. Dr C. GROB (Bâle)
Secrétaire: Dr P. W. SCHIESS (Bâle)

1. K. SCHAFFNER (ETH, Zürich) – *Die photochemische Decarbonylierung von Aldehyden in Lösung* (Hauptvortrag).
2. G. GUT, R. FALKENSTEIN und A. GUYER (ETH, Zürich) – *Zur Kenntnis der oxydativen Spaltung einiger Alicyclen mit Salpetersäure.*
3. R. GNEHM, H. U. REICH und P. GUYER (ETH, Zürich) – *Zur quantitativen Analyse von Amingemischen mittels Dünnschichtchromatographie.*
4. H. ZELLNER (Donau-Pharmazie GmbH., Linz) – *Beiträge zur Chemie des Chinoxalins.*
5. M. HESSE (Universität Zürich) – *Die Struktur eines neuartigen Indolalkaloides.*
6. G. WOKER (Oberstampbach/Merlingen) – *Skizzierung des Gesamtvorganges der Kohlensäureassimilation im Lichte modernster und klassischer Forschung.*
7. C. A. GROB und R. A. WOHL (Universität Basel) – *Die multiple Isomerisierung von Bromdecahydroisochinolin.*
8. H. U. REICH, M. NICOLET und P. GUYER (ETH, Zürich) – *Reaktionskinetische Untersuchung der Synthese von Äthanolaminen.*
9. H. DAHN und P. WYSS (Université de Lausanne) – *Sauerstoff-Austauschversuche an Nitrosoverbindungen.*
10. H. WEBER, P. LOEW und D. ARIGONI (ETH, Zürich) – *Asymmetrische Synthese von deuterierten primären Alkoholen durch Hydroborierung.*
11. P. A. VON DER MÜHLL, G. SETTIMI, H. WEBER und D. ARIGONI (ETH, Zürich) – *Über den sterischen Verlauf der enzymatischen Hydratisierung von Mesaconsäure.*
12. R. JAUNIN und P. ZELLER (F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel) – *Réactions du phényl-3-chloro-méthyl-5-oxadiazol-1,2,4 dans le diméthylsulfoxyde.*

13. H. ELS, E. KYBURZ, ST. MAJNONI, C. VON PLANTA, A. FÜRST und PL. A. PLATTNER (F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel) – *Über Aziridin-carbonsäureester.*

14. H. GÖTH, H. TIEFENTHALER und W. DÖRSCHELN (Universität Zürich) – *Photoisomerisierung von Benzopyrazolen und Pyrazolen.*

15. A. FURLENMEIER, H. SPIEGELBERG und B. P. VATERLAUS (F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel) – *Détermination de structure et synthèse d'un nouvel antibiotique: la sugordomycine (coumermycine).*

16. H. BRANDENBERGER (Universität Zürich) – *Zum Nachweis von Schlafmitteln in Körperflüssigkeiten und Organen.*

Ein auf instrumental-analytischer Basis beruhendes Analysenschema für den toxikologischen Nachweis von Schlafmitteln und verwandter Verbindungen wird skizziert.

Die Abtrennung der Pharmaka vom biologischen Material und ihre erste Unterteilung erfolgt unter Beibehaltung der geschichtlich und insbesondere auch strukturchemisch fundierten Gruppierung der Schlafmittel in die Klassen Alkohole und Aldehyde (A), Urethane und Ureide (U), Barbiturate und Thiobarbiturate (B), sowie 2,4-Dioxo- und 2,6-Dioxo-piperidine (P). Erst wird die Gruppe A durch Wasserdampfdestillation abgetrennt, anschliessend aus dem Ätherextrakt des Destillationsrückstandes durch Gliederung auf Grund der verschiedenen Azidität die Gruppen U, B und P gewonnen. Jeder Extraktionsschritt wird UV-spektrophotometrisch verfolgt, um eine eventuelle Anwesenheit von Barbituraten, Tetrahydro-pyridinen sowie anderer UV-absorbierender Pharmaka (z.B. aromatische Säuren wie Salicylate, verschiedene Gruppen von Analgetika und Psychopharmaka) möglichst frühzeitig zu erkennen. Die weitere Unterteilung der Gruppen sowie die Identifikation der einzelnen Wirkstoffe erfolgt für A und U gaschromatographisch, für B durch fraktionierte Sublimation und IR-Analyse und für P durch eine Kombination von Gaschromatographie mit spektrophotometrischen Methoden.

Die gaschromatographischen Trennungen erfolgen mit einem kommerziellen Zweikolonnengerät, welches durch Einbau zweier Gasstromteiler und eines dritten Detektors so ergänzt wurde, dass es sowohl für Zwei-Kanal-Gaschromatographie mit Elektroneneinfang- und Flammenionisationsdetektor wie auch für mikropräparative Auftrennungen verwendet werden kann. Sowohl die analytische wie auch die gleich dimensionierte mikropräparative Kolonne enthalten als Füllung für Schlafmittelauftrennungen meist das Zyanosilikon XF-1150 auf desaktiviertem Chromosorb. Die mit Nanogramm-Mengen durchgeführten Zwei-Kanal-Analysen liefern neben den relativen Retentionszeiten als substanzcharakteristische Grössen auch relative Elektroneneinfangsausbeuten (Quotienten der Ausschläge der beiden ungleichen Detektoren). Diese gestatten eine sofortige Zuordnung zu einer durch ihren Halogengehalt

gekennzeichneten Untergruppe. Bestehen Zweifel an der Identität einer Komponente, so wird die Auftrennung im Mikrogramm-Massstab an der mikropräparativen Kolonne wiederholt, der unbekannte «Peak» aufgefangen und IR- oder UV-spektrophotometrisch identifiziert.

Die IR-Spektren werden meist in KBr aufgenommen, wobei wir, da oft nur wenige Mikrogramme vorliegen, die Bleiring-Mikrotechnik anwenden. Zur Identifikation der Barbiturate bedienen wir uns einer Vergleichskartei (1). Aber auch in Ermangelung von Vergleichsspektren ist es möglich, verschiedene Substituenten mit Sicherheit zu erkennen, so die Thiogruppe an den starken Banden bei 6,5 und 8,55 μ , N-methylierte Barbiturate an der Bande zwischen 8,35 und 8,4 μ , Phenylsubstituenten in 5-Stellung durch Banden bei 6,7 sowie um 14 und 14,5 μ , Allylsubstituenten durch Banden bei 6,1 und um 10 μ .

In der Schlafmittelgruppe P besitzen die Tetrahydro-pyridine wie Persedon oder die Metaboliten von Noludar im Unterschied zu den völlig kernhydrierten Piperidinen hohe Elektroneneinfangsausbeuten. Sie lassen sich daher mit der Zwei-Kanal-Anordnung gaschromatographisch schon in sehr geringen Konzentrationen erfassen. Zu ihrer Charakterisierung eignen sich auch die in schwach und in stark alkalischem Milieu aufgenommenen UV-Spektren oder noch besser die in wässriger und in alkoholischer Kalilauge bestimmten Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge 365 m μ). So ist z. B. ein fluoreszenzspektrophotometrischer Nachweis von Persedon noch anhand von 0,1 μ g möglich.

Unser instrumentalanalytischer Analysengang hat sich insbesondere für forensische Untersuchungen bewährt, gestattet aber auch Studien über biologische Abbaumechanismen. Am Beispiel einer durch Äthylalkohol potenzierten tödlichen Vergiftung durch Noludar konnte dessen Oxydation im Körper anhand der Metaboliten verfolgt werden. Die Oxydationsprodukte 5-Methyl-persedon, 5-Oxymethyl-persedon, Persedon-5-carbonsäure und Persedon wurden analytisch erfasst. Am weiteren Beispiel einer kombinierten tödlichen Vergiftung durch Barbiturat und der aus einem Schlankheitsmittel stammenden flüchtigen Base Diäthylpropion wird gezeigt, dass sich die hier geschilderte Methodik auch auf die Erfassung alkalischer Wirkstoffe ausdehnen lässt.

LITERATUR

1. Brandenberger H.: Z. ges. ger. Med. 57 (1965), im Druck.

17. B. BÖHLEN, M. BÜHLMANN und A. GUYER (ETH, Zürich) – *Über die hydrothermale Alterung von Silicagelen.*

18. L. MAIER (Monsanto Research S.A., Zürich) – *Darstellung und Eigenschaften von diprimären Alkylendiphosphinen.*

19. R. HÜMBELIN (Basel) – *Hydratationsenergie des HCl-Ionenpaares.*

20. W.HÆRDI, P.VOLDET et D.MONNIER (Université de Genève) –
Dosage du fluor par activation aux neutrons thermiques.

21. ED.MARTIN, D.MONNIER et W.HÆRDI (Université de Genève) –
Dosage du manganèse par polarographie inverse.

22. R.FLATT, G.BRUNISHOLZ et A.MERBACH (Université de Lausanne)
– *Contribution à l'étude du système de solubilité $K^+-NH_4^+-CrO_4^{2-}-SO_4^{2-}-H_2O$.*

23. P.LERCH, A.DELAY, C.VUILLEMIER (Université de Lausanne) –
Analyse thermogravimétrique de phosphates basiques de calcium.