

sich nach diesem Prinzip deuten. Die mit Sternchen versehenen Kohlenstoffatome im Ring C und die zwischen den Ringen A und B befindliche Methin-Gruppe verlieren wahrscheinlich bei der Chlorierung von Vitamin B<sub>12</sub> ihre (labilen) Wasserstoffatome. Dabei entstehen Produkte mit zusätzlichen (konjugierten) Doppelbindungen, die noch der genaueren Untersuchung harren. Ein weiteres bei der Oxydation von der Hexacarbonsäure II gefundenes Abbauprodukt ist (neben zahlreichen einfachen Mono- und Dicarbonsäuren<sup>5)</sup>) Oxaminsäure, HOOC-CONH<sub>2</sub>, die in einer Menge von mehr als einem Mol entsteht. Ihre Bildung wurde auch bei der Oxydation von hydriertem Prodigiosin, einem Tripyrryl-methan-Farbstoff, der in Bakterien vorkommt, beobachtet. Die ersten Veröffentlichungen über diese Befunde werden demnächst in der Zeitschrift „Nature“ erscheinen.

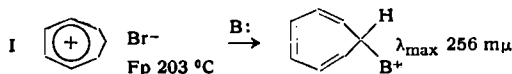
[VB 706]

## GDCh-Ortsverband Tübingen

am 25. Mai 1955

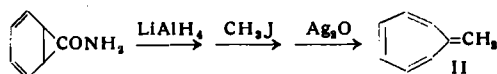
WILLIAM von E. DOERING, New Haven, Connecticut, USA: Tropylium-Ion, Heptafulven und Heptafulvalen – neue aromatische Siebenring-Systeme.

Das Tropylium-Ion (I), dessen Existenz von E. Hückel (1931) vorausgesagt wurde, konnte durch L. H. Knox als das Zersetzungsprodukt von Dibromtropiliden erkannt werden. Durch Analyse der Infrarot- und Raman-Spektren wurde gezeigt, daß dieses in Wasser sehr lösliche Ion ein ebenes, regelmäßiges Sieben-Eck darstellt (E. Lippincott, 1954).

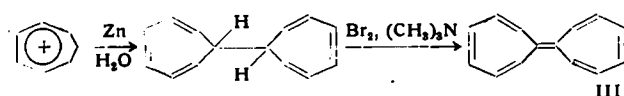


Die bemerkenswerte Stabilität dieses Carbonium-Ions kann nur seinem cyclischen Charakter zugeschrieben werden und ist eine weitere Stütze für die Theorie, daß cyclische Systeme von „molecular orbitals“ mit 6 Elektronen eine sehr große Resonanz-Energie besitzen. Das Tropylium-Ion (I) geht viele Reaktionen ein, unter denen solche mit Lewis-Basen besonders wichtig sind.

Zwei andere siebengliedrige Ringkohlenwasserstoffe, für die auf Grund der „molecular orbital“-Theorie aromatische Resonanzenergie vorausgesagt wurde (B. Pullman), konnten ebenfalls synthetisiert werden. Heptafulven (II, D. Wiley) wurde in drei Stufen aus Norcaradien-carboxamid erhalten. II ist eine rote Substanz, die nur in verdünnter Lösung stabil ist und wegen ihrer Tendenz, in das Methyl-tropylium-Ion überzugehen, durch verdünnte Säuren außerordentlich leicht polymerisiert wird.



Heptafulvalen (III, J. R. Mayer) wird in drei Stufen aus dem Tropylium-Ion erhalten. Dieses rote kristalline Produkt ist beträchtlich stabiler als II.



[VB 690]

## GDCh-Ortsverband Ruhr

am 25. Mai 1955 in Essen

L. GRÜN, Düsseldorf: Neuere Forschungen und Ergebnisse auf dem Gebiete der Luftdesinfektion.

UV-Strahlen, Aerosolierung von Arosept und die Verdampfung von Triäthylenglykol sind zur Luftdesinfektion im medizinischen Anwendungsbereich geeignet, um aerogen übertragbare Erkrankungen zu verhüten. Es wird die weitere Aufgabe sein, die Indikationsgebiete der einzelnen Verfahren und ihre Kombinationsmöglichkeiten zu eruieren. Auf die gute luftdesinfizierende Eigenschaft von 2-Oxyäthyl- bzw. 2-Oxypropyl- und 2-Oxybutyl-cyclohexanol wurde hingewiesen. Vor allem letzteres ist entgegen den bisherigen Annahmen auch als wasserunlösliche Verbindung noch in Konzentrationen von 1:150 Mill. wirksam.

Desinfektionsversuche mittels Ultraschall zeigten, daß Bakterien in Abhängigkeit von der Intensität, der Frequenz, der Keimart und dem Aufschwemmungsmedium durch Ultraschall vernichtet werden können. Die Frage nach dem Wirkungsmechanismus wurde auf Grund der vorliegenden Befunde zu Gunsten der mechanischen Zerreißen und Schädigung der Zelle entschieden<sup>6)</sup>. Interessante Aspekte eröffneten die Versuche mit einer

<sup>5)</sup> Vgl. Schmid, Ebnöther u. Karrer, Helv. chim. Acta 36, 65 [1953].

<sup>6)</sup> Vgl. Z. Hyg. Infektionskrankh. 141, 267 [1955].

kombinierten Anwendung von Ultraschall und chemischen Desinfektionsmitteln. Bei Keimzahlbestimmungen zeigte sich, daß eine weit über das Maß der Summation gesteigerte Bakterizidie resultierte. Nichtletale Ultraschall-Dosen sind in der Lage, die Empfindlichkeit der Bakterien gegen Desinfektionsmittel zu steigern.

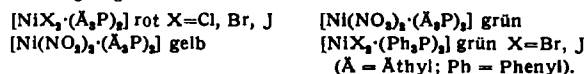
[VB 697]

## GDCh-Ortsverband Bonn

am 10. Mai 1955

K. A. JENSEN, Kopenhagen: Zur Komplexchemie des Nickels.

Zur Konfigurationsbestimmung in der Komplexchemie des 4-koordinierten Ni hat zuerst K. A. Jensen 1936 Dipolmessungen mit herangezogen. Näher untersucht wurden u. a.:

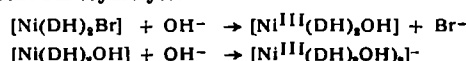


Mit Ausnahme des grünen  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{A}_2\text{P})_2$  haben die Verbindungen auf Grund ihres Diamagnetismus und des fehlenden Dipolmoments transplanare Konfiguration. Die grüne Nitrat-Verbindung besitzt ein großes Dipolmoment (etwa 8,85 Debye) und ist paramagnetisch. Die Struktur ist noch ungeklärt. Die Verbindung bildet sich beim Entstehen zuerst in einer roten, wahrscheinlich der transplanaren Form, die in der Lösung in Kältemischung lange Zeit beständig ist, aber nicht isoliert werden kann.

Phosphite  $\text{P}(\text{OR})_3$  geben mit Ni-Halogeniden analoge Komplexe  $[\text{NiX}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{OR})_3]$ , rote, selten kristalline, mit organischen Lösungsmitteln gut mischbare Verbindungen mit ebenfalls transplanarer Konfiguration. Die Absorptionsspektren der Phosphin- und Phosphitnickel-Komplexverbindungen sind in alkoholischer Lösung gleich, aber verschieden in Benzol.

Bei Einwirkung von Br oder  $\text{NO}_2$  gehen die Phosphin-Nickel-Verbindungen  $(\text{NiX}_2 \cdot 2 \text{PR}_3)$  leicht in tiefarbig grüne oder blaue instabile Verbindungen über, die 3wertiges Ni enthalten. Das dunkelgrüne  $[\text{NiIII}(\text{Br})_2 \cdot 2 \text{P}\ddot{\text{A}}_3]$  ist paramagnetisch ( $\mu = 1,7-1,9$  Bohrsche Magnetonen, entspr. 1 unpaaren Elektron) und nach der Mol.-Gew.-Best. in Benzol monomolekular. Dies schließt die Möglichkeit eines 2kernigen Komplexes mit 2 und 4wertigem Ni aus. In dieser Verbindung ist die Koordinationszahl des Ni fünf. Das Dipolmoment (etwa 2,5 Debye) spricht für die Struktur einer tetragonalen Pyramide, die sich auch aus quantenmechanischen Berechnungen ergibt.

3wertiges Ni enthalten auch die schwarzen Dimethylglyoxim-Nickelbromid-Verbindungen  $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br}]$  und  $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br} \cdot \text{Br}_2]$ , die aus Dimethylglyoxim-Nickel durch Br-Aufnahme entstehen. Das Perbromid  $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{Br}_2]$  hat einen Paramagnetismus von 1,7–1,9 Bohrschen Magnetonen, der dem theoretischen Wert einer 3wertigen Ni-Verbindung mit dem Tribromidion  $(\text{Br}_3)^-$  entspricht. Alkali führt zur Hydrolyse:



Die dunkelroten Lösungen, die gleiche Absorptionsspektren zeigen wie die Lösungen, die F. Feigl durch Oxydation von alkalischen Dimethylglyoxim-Nickel-Lösungen mit  $\text{PbO}_2$  erhielt, enthalten 3wertiges nicht 4wertiges Ni, wie Feigl annimmt. Mit Säuren wird der violette-schwarze Komplex  $[\text{NiIII}(\text{DH})_2\text{OH}]$  gefällt, den Feigl mit 4wertigem Nickel  $[\text{Ni}(\text{DH})_2\text{O}]$  formuliert.

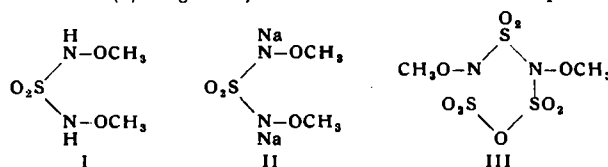
[VB 695]

## GDCh-Ortsverband Hannover

am 28. Juni 1955

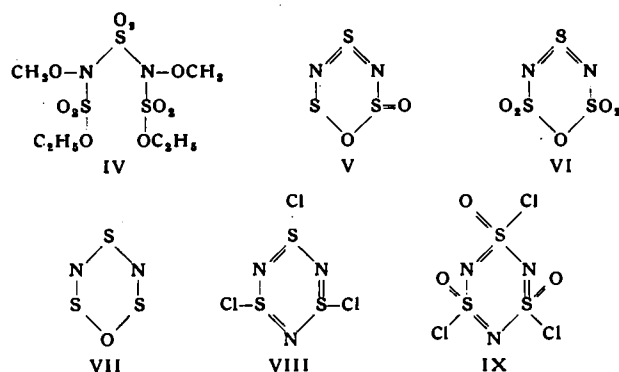
MARGOT GOEHRING, Heidelberg: Neuere Ergebnisse der Chemie der Schwefelstickstoff-Verbindungen.

U. a. wurde über die Reaktion von Hydroxylamin mit  $\text{SO}_3$  berichtet, die fast ausschließlich – wenn man von dem thermischen Zerfall des Hydroxylamins absieht – zu Hydroxylamin-isomono-sulfonsäure,  $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3^+$ , führt. Durch Umsetzen von O-Methyl-hydroxylamin mit Sulfurylchlorid wurde Dimethoxy-sulfamid (I) hergestellt, von dem sich ein äußerst explosives



Natriumsalz (II) ableitet. Dimethoxy-sulfamid reagierte mit  $\text{SO}_3$  zu einem stabilen 6-Ring (III), der sich mit Äther spalten läßt (IV).

Der neu gefundene 6-Ring schließt sich formal eng an die bekannten 6-Ringsysteme (V) und (VI) an. Es zeigt sich, daß dem Grundgerüst (VII) in der Schwefel-Chemie offenbar eine besondere Stabilität zukommt unabhängig von der Wertigkeit des Schwefels und des Stickstoffs, die in den bisher gefundenen Ringsystemen mit dem Gerüst (VII) verschieden ist. Neue Synthesen anderer



6-Ringsysteme wie die von Thiazylchlorid (VIII) aus Thionylchlorid und  $\text{OSNH}$ , bzw., da  $\text{OSNH}$  ein Reaktionsprodukt von  $\text{OSCl}_2$  und  $\text{NH}_3$  ist, aus Thionylchlorid und Ammoniak und die von Sulfanurechlorid (IX) durch Oxydation von Thiazylchlorid wurden geschildert.

Von den Metall-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen wurde jetzt neben  $\text{Cu}[\text{NS}]$  und  $\text{Ag}[\text{NS}]$  auch  $\text{Hg}_2[\text{NS}]_2$  hergestellt. Diese Verbindungen sind wahrscheinlich polymer und enthalten möglicherweise noch den  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Ring als anionischen Bestandteil. Der Quecksilber(I)-Verbindung entspricht eine ebenfalls sehr stabile

Verbindung, die sich von  $\text{S}_2\text{NH}$  ableitet:  $\text{Hg}_2[\text{NS}]_2$ . Daneben gibt es die Verbindungen mit Metall höherer Wertigkeitsstufe wie  $\text{Cu}(\text{NS})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{NS})_2$  und  $\text{Ti}(\text{NS})_2$ , sowie die Komplexverbindungen  $\text{Li}[\text{Al}(\text{NS})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{NS})_4]$ ,  $[\text{Co}(\text{NS})_4]$ ,  $[\text{Fe}(\text{NS})_4]$  und  $[\text{Pd}(\text{NS})_4]$ . Von Metall-N-S-Verbindungen mit Schwefel der Oxydationszahl + 4 ist neben dem bekannten  $\text{Hg}[\text{N}_2\text{S}]$  jetzt  $\text{K}_2[\text{N}_2\text{S}]$  zugänglich geworden. [VB 698]

## GDCh-Ortsverband Mainz

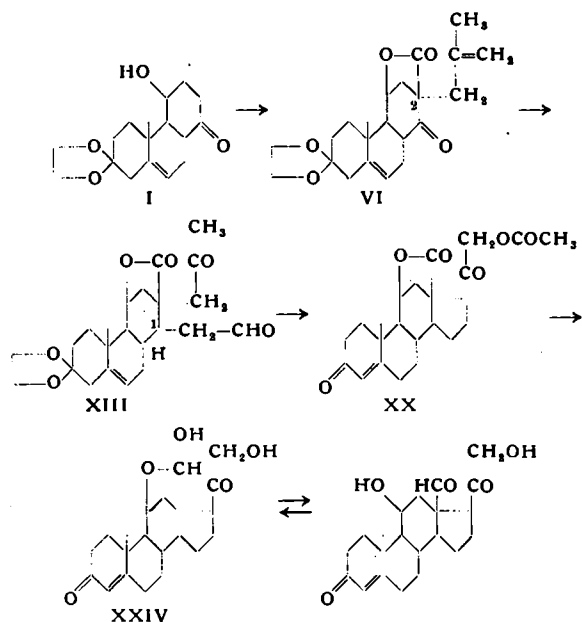
am 5. Mai 1955

F. RICHTER, Frankfurt/M.: Einige Dokumentationsfragen auf dem Gebiet der organischen Chemie.

An einem historischen Überblick wird die Entwicklung der heutigen wissenschaftlichen Nomenklatur aus Wortbestandteilen ursprünglich rein empirischen und trivialen Charakters gezeigt. Der gegenwärtige Namensbestand der organischen Nomenklatur läßt sich auf eine beschränkte Anzahl von Typen zurückführen. Eine Darstellung der geltenden Nomenklatur- und Bezeichnungsprinzipien auf dem Gebiet der Kohlenwasserstoffe und heterocyclischen Stammkerne läßt die Fortschritte in der Präzisierung der chemischen Fachsprache und in der Anpassung an die wachsende Mannigfaltigkeit der Strukturen erkennen. Als Dokumentationshilfsmittel hat die Nomenklatur deshalb eine größere Bedeutung erlangt, als man früher für wahrscheinlich gehalten hat. Auch für Zwecke der Klassifikation bietet die Nomenklatur nicht zu unterschätzende Möglichkeiten, die sich zweifellos noch verbessern lassen. Zukünftige Reformen werden die einander vielfach widersprechenden Bedürfnisse nach einer kurzen und wandlungsfähigen Fachsprache einerseits und einer weitgehend vereinheitlichten systematischen Registernomenklatur andererseits sorgfältig im Auge behalten müssen, um einen möglichst günstigen Ausgleich herbeizuführen. [VB 684]

## Rundschau

Die erfolgreich abgeschlossene erste Totalsynthese des racemischen Aldosterons teilte A. Wettstein (Ciba A.G. Basel) auf dem 14. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in Zürich am 22. Juli 1955 mit. Aldosteron wurde zuerst 1953 aus tierischen Nebennieren gewonnen (aus Rindernebennieren 44 bis 92 mg des kristallisierten Aldosterons pro t, bzw. 60 bis 140 mg pro t aus Nebennieren von Schweinen<sup>1</sup>). Kurz darauf konnte der Natrium-retinierende Faktor aus Urin kristallin erhalten und seine



Identität mit Aldosteron bewiesen werden. Konstitution und sterische Konfiguration des Aldosterons wurden bald danach aufgeklärt<sup>2</sup>; es handelt sich um ein 18-Oxo-corticosteron. Die Aldehyd-Gruppe in 18-Stellung ist in Lösung Halbacetal-artig mit der 11 $\beta$ -Hydroxyl-Gruppe verknüpft. Die Totalsynthese gelang in Zusammenarbeit der Ciba A.G., des Institutes für organische Chemie der Universität Basel (Reichstein und Mitarbb.) und der Organ-

chem. Laboratorien der ETH (Prelog und Mitarbb.) sowie der Laboratorien der N. V. Organon, Oss. Beteiligt waren u. a. J. Schmidlin, G. Anner, J.-R. Billeter und A. Wettstein. Ausgangsmaterial war die tricyclische Verbindung I, die von Sarett und Mitarbb. bei ihrer stereospezifischen Totalsynthese des Cortisons benutzt worden ist. Die Schwierigkeiten einer Aldosteron-Synthese lagen in der Einführung und der Erhaltung einer Sauerstoff-Funktion am späteren C-Atom 18. In fünf Reaktionsschritten wurde deshalb ein entsprechend substituiertes  $\gamma$ -Lacton (VI) dargestellt und fast bis zum Ende der Synthese aufrecht erhalten. Die  $\gamma$ -Lacton-Bildung in VI ist wesentlich für die richtige stereochemische Konfiguration des Substituenten am C-Atom 2. In 1-Stellung wurde dann mit Hilfe einer Grignard-Reaktion mit Äthoxy-acetylen-magnesiumhalogenid, Hydrierung, Allyl-Umlagerung und erneute Hydrierung ein Acetaldehyd-Rest eingeführt und die Meth-allyl-Gruppe in 2-Stellung zur Acetyl-Gruppe oxydiert. Man erhält so XIII. Ringschluß, Hydrierung, Oxydation und Acetylierung sowie anschließende Hydrolyse gaben Substanz XX. Die entspr. optisch aktive Verbindung war bereits aus Aldosteron anlässlich der Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung des Hormones dargestellt worden. Der Vergleich der UR-Spektren von XX mit der natürlichen optisch aktiven Form zeigte absolute Gleichheit. Neben der Hydrolyse verblieb nun noch die Reduktion der Lacton-Gruppierung zum Halbacetal, die unter vorübergehender Ketalisierung beider Keto-Gruppen möglich war. Dergestalt wurde in vier weiteren Reaktionsschritten kristallines XXIV erhalten, das in allen Eigenschaften mit denen übereinstimmte, die man für racemisches Aldosteron erwarten darf. Im biologischen Test zeigt XXIV die Natrium-Retention und Kalium-Ausscheidung des natürlichen  $\Delta$ -Aldosterons mit halber Aktivität. Da alle Reaktionen, an denen asymmetrische C-Atome beteiligt sind, Ausbeuten über 60%, meist sogar über 80% geben, kann man die ganze Synthese als stereospezifisch bezeichnen. Die Gesamtsynthese umfaßt mehr als 30 Schritte, von denen über 20 neu sind. (Rd 571)

Eine neue Klasse von Olefin-Polymeren von außergewöhnlicher Strukturregelmäßigkeit beschrieben G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti und P. Corradini auf dem 4. Welterdölkongreß in Rom (6.-15. Juni 1955)<sup>1</sup>. Bei der normalen Polymerisation von Vinyl-Verbindungen erhält man Polymere mit unvollkommener Regelmäßigkeit in ihrer Struktur. Dies beruht auf dem teilweisen Vorliegen von Kopf-Kopf, Fuß-Fuß-Bindungen, ferner der Bildung von Verzweigungen und einer wechselnden stereochemischen Konfiguration der asymmetrischen Kohlenstoffatome. Mit Hilfe von

<sup>1</sup>) Vgl. diese Ztschr. 66, 90 [1954].

<sup>2</sup>) Vgl. diese Ztschr. 66, 426 [1954].

<sup>1</sup>) Vgl. auch J. Polymer Sci. 16, 143 [1955].