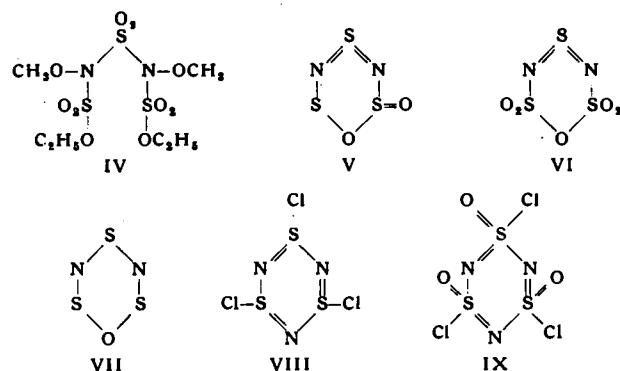


Der neu gefundene 6-Ring schließt sich formal eng an die bekannten 6-Ringsysteme (V) und (VI) an. Es zeigt sich, daß dem Grundgerüst (VII) in der Schwefel-Chemie offenbar eine besondere Stabilität zukommt unabhängig von der Wertigkeit des Schwefels und des Stickstoffs, die in den bisher gefundenen Ringsystemen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



6-Ringsysteme wie die von Thiazylchlorid (VIII) aus Thionylchlorid und OSNH, bzw., da OSNH ein Reaktionsprodukt von  $\text{OSCl}_4$  und  $\text{NH}_3$  ist, aus Thionylchlorid und Ammoniak und die von Sulfanurchlorid (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  $\text{S}_7\text{NH}$  ableitet:  $\text{Hg}_2[\text{NS}]_2$ . Daneben gibt es die Verbindungen mit Metall höherer Wertigkeitstufe 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

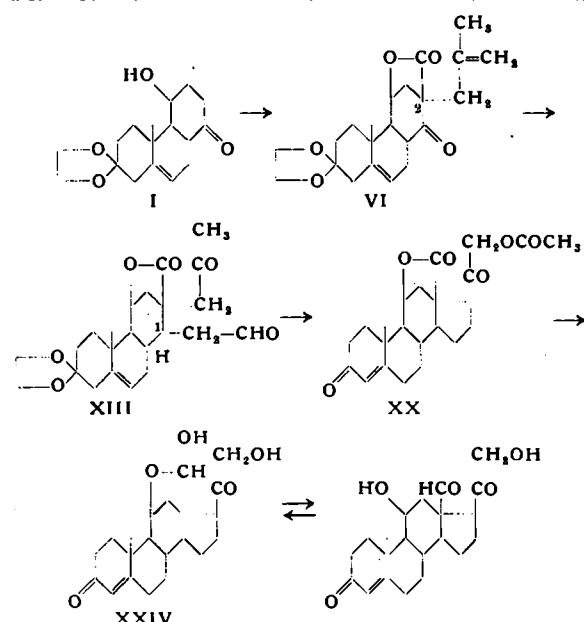
am 5. Mai 1955

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 Dokumentationsmittel 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. Weltstein (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 Rindernebenzieren 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 11β-Hydroxyl-Gruppe verknüpft. Die Totalsynthese gelang in Zusammenarbeit der Ciba A.G., des Institutes für organische Chemie der Universität Basel (Reichstein und Mitarb.) und der Organ-

chem. Laboratorien der ETH (Prelog und Mitarb.) sowie der Laboratorien der N. V. Organon, Oss. Beteiligt waren u. a. J. Schmidlin, G. Anner, J.-R. Billeter und A. Weltstein. Ausgangsmaterial war die tricyclische Verbindung I, die von Sarett und Mitarb. 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 γ-Lacton (VI) dargestellt und fast bis zum Ende der Synthese aufrecht erhalten. Die γ-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 Acetalonyl-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 nur noch die Reduktion der Lacton-Gruppierung zum Halbacetal, die unter vorübergehender Katalyse 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  $\alpha$ -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. 10, 143 [1955].

festen Katalysatoren aus mehrwertigen Metalloxyden gelang es im Falle des Äthylen-Polymeren von sehr hohem Molekulargewicht zu erzielen (Patente der Standard Oil Indiana und der Phillips Petroleum Co.). Will man höhere Olefine zu regelmäßig aufgebauten, kristallisierten Makromolekülen polymerisieren, so kann man die in den genannten Patenten angegebenen Katalysatoren praktisch nicht verwenden. Den Vortr. gelang bei der Verwendung derselben Katalysatoren die Feststellung, daß die Äthylen-Polymeren in hohem Grade kristallisiert sind, so daß hier eine lineare Struktur vorliegt. Kürzlich gelang es **Ziegler**, mit einem sehr einfachen Verfahren, sehr hochmolekulares Polyäthylen bei viel geringeren Drucken und Temperaturen zu synthetisieren. Die italienischen Autoren entwickelten dieses Verfahren<sup>2)</sup> und fanden, daß es mit Hilfe von festen Katalysatoren, welche Ionen von kleinen Durchmesser enthalten, gelingt, die Polymerisationsreaktion auch der höheren Olefine derart regelmäßig zu lenken, daß kristalline Polymere mit hohem oder sehr hohem Molekulargewicht (einige 1000 bis einige 100000) mit ausschließlicher Kopf-Fuß-Anordnung entstehen. Einzelheiten des Verfahrens und der verwendeten Katalysatoren finden sich in zahlreichen Patenten, die in Kürze publiziert werden. Die Verfasser stellen sich den Prozeß so vor, daß bei der Synthese von kristallinen Polymeren die Oberfläche des festen Katalysators sich wie eine Gießform verhält, welche den an der Oberfläche adsorbierten Monomer-Molekülen eine besondere Konfiguration aufzwinge, die sich in der sterischen Konfiguration des Polymers widerspiegelt. Im allgemeinen erhält man bei ähnlichen Verfahren 2 verschiedene Polymer-Typen, von denen der eine kristallisiert und der andere amorph ist. Die beiden Polymerisate lassen sich jedoch leicht voneinander trennen, da ihre Löslichkeiten, unabhängig vom Molekulargewicht, verschieden sind (vgl. Tabelle).

Polymer	Molekulargewicht	Struktur	Löslichkeit
Polystyrol ..	1000000	kristallin	unlös. in Methyläthyl-aceton
Polystyrol ..	1000000	amorph	lös. in Methyläthyl-aceton
Polystyrol ..	10000	kristallin	unlös. in Aceton
Polystyrol ..	10000	amorph	lös. in Aceton
Polypropylen	30000	kristallin	unlös. in Heptan
Polypropylen	30000	amorph	lös. in Heptan
Polypropylen	10000	kristallin	unlös. in Äther
Polypropylen	10000	amorph	lös. in Äther

Tabelle — Z. (Rd 572)

**Die Kristallstruktur isotaktischer Polykohlenwasserstoffe.** Bei der röntgenographischen Untersuchung der im vorstehenden Referat beschriebenen Olefin-Polymeren von **Natta** und Mitarbeitern wurde gefunden, daß die Identitätsperiode der Elementarzelle längs der Faserachse zwischen 6,50 und 6,70 Å beträgt (vgl. Tabelle).

Polymeres	Identitätsperiode Å	röntgenographischer Schmelzpunkt	Röntgendiff.	gemessene Dichte
Polypropylen	6,50 ± 0,05	160	0,94	0,92
Poly- $\alpha$ -buten	6,70 ± 0,1 <sup>3)</sup>	128	0,96	0,91
Poly- $\alpha$ -penten	6,60 ± 0,1	75	—	0,87
Polystyrol ..	6,65 ± 0,5	230	1,22	1,08

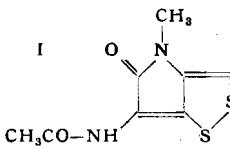
Bekanntlich beträgt die Länge einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe in den Paraffinen etwa 1,25 Å. 3 Äthan-Reste in einer Makromolekel sollten daher 7,5 Å lang sein. Die verkürzte Identitätsperiode von 6,5–6,7 Å wird daher so erklärt, daß hier 3 Monomer-Einheiten vorliegen, in welchen alle asymmetrischen Kohlenstoffatome dieselbe sterische Konfiguration besitzen. Die Kette bildet eine Spirale, in welcher die Seitenketten jeweils um 120° gegeneinander versetzt sind. Alle röntgenographischen Daten lassen sich nur mit diesem Modell in Übereinstimmung bringen. Eine derartige Struktur verleiht den Polymeren Eigenschaften, die bisher bei Polykohlenwasserstoffen unbekannt waren. In der Tat sind diese Produkte mit einem hohen Molekulargewicht bei gewöhnlicher Temperatur kristallisierte und harte Festkörper, die sich sehr stark unterscheiden von den bekannten Elastomeren, die man bisher aus Isobutylen erhielt und die bei gewöhnlicher Temperatur nur unter Spannung kristallisierten und dann eine lineare Spiralkette bilden, deren Identitäts-

<sup>2)</sup> Vgl. K. Ziegler, diese Ztschr. 67, 426 [1955]. (Zuschrift 7.)

<sup>3)</sup> In einer späteren Mitteilung von G. Natta auf dem XIV. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in Zürich am 22. 7. 1955 wurde eine kleinere Identitätsperiode für Poly- $\alpha$ -buten genannt (6,45 Å).

periode sehr verschieden von der oben beschriebenen ist. Interessant ist, daß auch niedrigmolekulare Polymere kristallisieren. So wurde gefunden, daß ein Polystyrol vom Molekulargewicht 2500, und ein Polystyrol vom Molekulargewicht 1200 dieselbe Kristallstruktur besitzt wie Polymere mit Molekulargewichten von mehreren hunderttausend. Es wird vorgeschlagen, für diese neue Klasse von Polykohlenwasserstoffen, in welchen sich die Kohlenstoffatome mit derselben sterischen Konfiguration folgen, den neuen Namen „isotaktisch“ vorzusehen. (Atti Acad. Naz. Linzei, Memoire(VIII), 4, II Section 61; 73 [1955]). —Z. (Rd 573)

**Die Isolierung eines neuen Antibiotikums, Acetopyrothrin**, aus einer *Streptomyces*-Species ist Inhalt von AP. 2689854 (F. W. Tanner jr., J. W. Davison, A. C. Finlay und J. H. Kane). Ein neuer *S. albus*-Stamm bildet bei Züchtung in Submerskultur 23–32°, 48 h) Acetopyrothrin. Die Verbindung wird bei  $\text{pH}$  2



aus dem Kulturfiltrat durch Extraktion, z. B. mit Butanol, abgetrennt und durch Umkristallisieren aus Methanol rein dargestellt. Acetopyrothrin wirkt bakterizid und fungizid. Es hat die Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$  und wahrscheinlich Konstitution I. —Ma. (Rd 534)

**Ein neuer Typ eines substituierten Borhydrids** wurde von T. Wartik und R. K. Pearson hergestellt. 2 Mol  $\text{CO}_2$  reagieren, wenn im Überschuß vorhanden, mit 1 Mol  $\text{NaBH}_4$  bei 125° im Bombenrohr unter Bildung einer weißen Substanz, die bei Hydrolyse die eine Hälfte des Kohlenstoffs als  $\text{CH}_3\text{OH}$ , die andere als  $\text{HCOOH}$  zurück liefert, wodurch der Reaktionsverlauf  $\text{NaBH}_4 + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaBO}(\text{O}_2\text{CH})(\text{OCH}_3)$  wahrscheinlich wird. Bei Raumtemperatur reagieren in Dimethyläther 3 Mol  $\text{CO}_2$  mit 1 Mol  $\text{NaBH}_4$  unter Bildung einer weißen, pulvelförmigen Substanz, die mit  $\text{HCl}/\text{g}$  5,54 mMol  $\text{H}_2$ , mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5,94 mMol Borsäure und 16,49 mMol  $\text{HCOOH}$  bildet. Die Daten lassen sich mit der Reaktion  $\text{NaBH}_4 + 3 \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaBH}(\text{O}_2\text{CH})_3$  in Einklang bringen. Sie stellt den ersten Fall der Isolierung eines Formiato-borhydrids dar. Die Verbindung, Na-Triformiato-borhydrid, ist weitgehend stabil, spaltet jedoch langsam Methylformiat ab. Beim Erhitzen auf ca. 125 °C (Fp), entsteht Methylformiat. (J. Amer. chem. Soc. 77, 1075 [1955]). —Ma. (Rd 535)

Neue Atomgewichte wurden 1953 festgesetzt.

	bisher	neu	bisher	neu
C	12,010	12,011	Tm	169,4
Na	22,997	22,991	Ta	180,88
Mn	54,93	54,94	Ir	193,1
Ru	101,7	101,1	Au	197,2
Tb	159,2	158,93	Th	232,12
				232,05

Die neuen Werte sind ausschließlich auf Grund kernphysikalischer und massenspektrographischer Untersuchungen festgesetzt worden. Der seit 1940 gültige Umrechnungsfaktor zwischen physikalischem und chemischem Atomgewicht (1,000275) wurde beibehalten, ebenso die Bezugsgröße „natürlicher Sauerstoff“ mit  $\delta = 16$ . Natrium: Der aus massenspektroskopischen Messungen und Messungen der Energieänderung bei Kernumwandlungen gefundene Wert stimmt mit dem Ergebnis von G. P. Baxter und A. H. Hale (J. Amer. chem. Soc. 56, 615 [1934]) über das Verhältnis  $\text{J}_2\text{O}_5 : \text{Na}_2\text{CO}_3$  sehr gut überein, wenn die heute gültigen Werte für J und C zugrundegelegt werden. Mangan und Thorium: Hier liegen neue Bestimmungen der Massen vor. Terbium, Thulium, Tantal, Gold: Die neuen Werte sind aus den Packungsanteilen berechnet. Kohlenstoff: Das Isotopenverhältnis  $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$  und die Massen der Isotope wurden neu bestimmt. Die Massen wurden aus Energieänderungen bei Kernreaktionen berechnet. a) atmosphärisches  $\text{CO}_2$ :  $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C} = 0,0112$ , chem. Atomgewicht C = 12,0113. b)  $\text{CO}_2$  aus Carbonatgestein:  $^{13}\text{C} : ^{12}\text{C} = 0,0115$ , chem. Atomgewicht C = 12,0116. Ruthenium: Neuere Bestimmungen der relativen Häufigkeit der Isotope und genaue Berechnung der Isotopenmassen führten zu dem neuen Wert, der in bester Übereinstimmung mit einer früheren chemischen Atomgewichtsbestimmung von K. Gleu und K. Rehm (Z. anorg. allg. Chemie 235, 352 [1937]) steht. Iridium: Der bisherige Tabellenwert war mit den Massenzahlen von  $^{191}\text{Ir}$  und  $^{193}\text{Ir}$  und mit der relativen Häufigkeit der Isotope nicht mehr vereinbar. (Z. anorgan. Chem. 278, 114 [1955]). —Bd. (Rd 540)