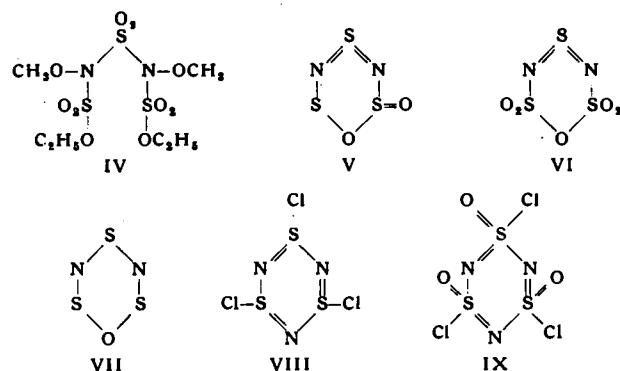


Der neu gefundene 6-Ring schließt sich formal eng an die bekannten 6-Ringsysteme (V) und (VI) an. Es zeigt sich, daß dem Grundgerüst (VII) in der Schwefel-Chemie offenbar eine besondere Stabilität zukommt unabhängig von der Wertigkeit des Schwefels und des Stickstoffs, die in den bisher gefundenen Ringsystemen 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 OSCl_4 und 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 S_4N_4 -Ring als anionischen Bestandteil. Der Quecksilber(I)-Verbindung entspricht eine ebenfalls sehr stabile

Verbindung, die sich von S_7NH 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

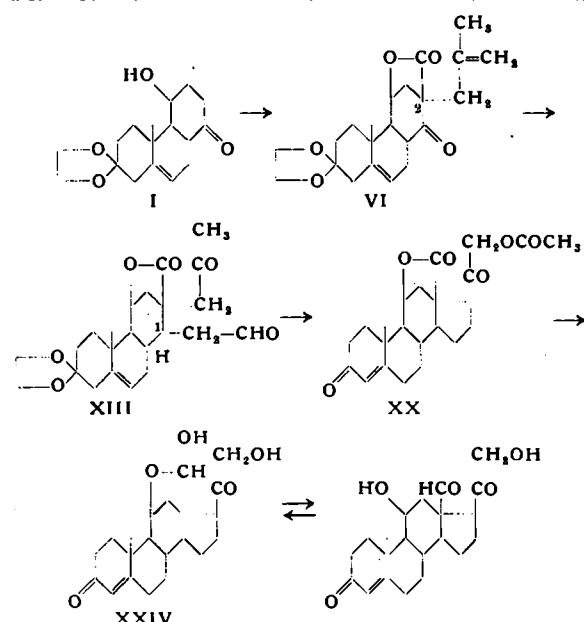
am 5. Mai 1955

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)¹⁾. 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 aufgeklärt²⁾; es handelt sich um ein 18-Oxo-corticosteron. Die Aldehyd-Gruppe in 18-Stellung ist in Lösung Halbacetal-artig mit der 11 β -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-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 90 [1954].

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 426 [1954].

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 α -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)¹⁾. 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

¹⁾ Vgl. auch J. Polymer Sci. 10, 143 [1955].