

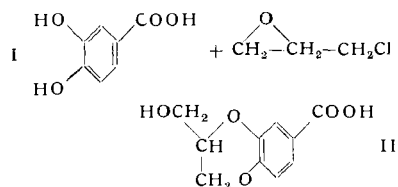
Wertigkeiten bei hohen Temperaturen. Nach *J. L. Margrave* sind die unterhalb etwa 500 °C normalerweise als „ungewöhnlich“ bezeichneten Wertigkeitsstufen häufig oberhalb 1000 °C, 2000 °C oder höher bevorzugt. So treten bei hohen Temperaturen die Molekeln MgF , MgCl , CaF , AlF , AlO , Al_2O , NH und NH_2 auf. Die Bindung durch Elektronenpaare ist bei hohen Temperaturen weniger bevorzugt und es kommen zahlreiche Molekeln mit ungerader Elektronenzahl und freie Radikale in größeren Konzentrationen vor. Bei sehr hohen Temperaturen sind positive oder negative Ionen häufig. Werden hohe Temperaturen und außerdem hohe Drucke angewendet, so können noch andere Elektronenkonfigurationen und noch ungewöhnlichere Oxydationsstufen auftreten. Ungewöhnliche Oxydationsstufen sind bei Zimmertemperatur gewöhnlich metastabil, während sie bei hohen Temperaturen unter Gleichgewichtsbedingungen vorliegen. So wurden im Gaszustande CF , CF_2 , CF_3 , CH , CH_2 , CH_3 , CS , SiC_2 und B_2O_2 gefunden. Festsubstanzen der Zusammensetzung BO , NaO , SiO , GeO , AlO und Al_2O können bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabil sein. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, 13 M 27). —Bd. (Rd 699)

Die Struktur von Trimethoxy-boroxin untersuchten *R. A. Carpenter*, *R. L. Hughes* und *F. J. Bergman*. Im Gegensatz zu früheren Angaben, nach denen die Substanz als 6-Ring mit alternierenden Bor- und Sauerstoff-Atomen vorliegen soll, fanden sie, daß das System Methylborat-Boroxyd in Wirklichkeit ein Gemisch von linearen, cyclischen und verzweigten Boroxyden enthält, die in verschiedenem Ausmaß mit Methoxy-Gruppen substituiert sind. Das IR- und das Ramanspektrum gaben keinen Anhaltspunkt für eine vorwiegend cyclische Struktur. Frei von protonischen Beimengungen erhält man die Substanz durch Lösen von Boroxyd in Methylborat. Die physikalischen Daten solcher Systeme mit variierendem Boroxyd-Methylborat-Verhältnis (Mol.-Gew., Kp, Fp, Viscosität, Molrefraktion, Dichte, Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit) weisen ebenfalls auf eine kontinuierlich sich ändernde Zusammensetzung hin. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 5 R, Nr. 14). —Eb. (Rd 681)

Beryllium-Amalgam läßt sich nach *C. I. Whitman* und *M. C. Kell* in einer Quecksilber-Kathode durch Elektrolyse des niedrigschmelzenden Salzgemisches $\text{NaCl}/\text{BeCl}_2$ bei 300 °C herstellen. Eine Atmosphäre von reinstem Argon und eine absolut dichte Zelle sind notwendig. Die Viscosität des Amalgams variiert von beweglicher Flüssigkeit bis zu einer halbfesten Paste mit thixotropen Eigenschaften. Das Amalgam zersetzt sich an Luft zu einem voluminösen, schwarzen Pulver. Beryllium läßt sich aus dem Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers entweder als Pulver oder bei hoher Temperatur im Vakuum als feste Substanz gewinnen. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 3 R, 7). —Eb. (Rd 682)

Radiolyseschutz organischer Substanzen. Zusatz bestimmter Stoffe zu organischen Substanzen verringert die Bildung von Radiolyseprodukten erheblich. Für diesen „Schutzeffekt“ gibt es zahlreiche Deutungen, die sich nach *M. Burton*, *S. Lipsky* und *J. L. Magee*, in zwei Arten von Mechanismen gliedern lassen. Einmal wird ein „Reinigungseffekt“ angenommen, derart, daß der Zusatzstoff die freien Radikale, die sich aus primär angeregten oder ionisierten Molekeln gebildet haben, entfernt. Der andere Mechanismus bezieht sich auf die Vorläufer der ersten chemischen Zersetzung, d. h. der Zusatzstoff verhindert die entscheidende Energieverteilung, sei es, daß er etwa eine innere Umwandlung des Lösungsmittels, oder eine Übertragung der Anregungsenergie oder die Bildung eines negativen Ions veranlaßt. Auch die typischen „Reiniger“, wie z. B. Benzol, dürften teilweise nach dem 2. Mechanismus wirken. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 6 R, Nr. 16). —Eb. (Rd 680)

Über eine neue Polyester-Faser aus Protokatechu-Säure (I) berichtet *L. H. Bock* und *J. K. Anderson*. I läßt sich mit Epichlorhydrin zu einer kondensationsfähigen Oxsäure umsetzen:

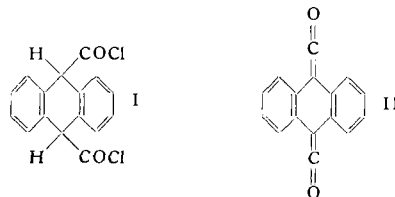


II ergibt bei 270 °C ein Polymeres, das sich im Schmelzspinnverfahren zu Fäden ziehen läßt, die einen Schmelzpunkt von 210 °C

erreichen, bei einem Erweichungspunkt von 145 °C. II existiert in zwei isomeren Formen, die rein für sich zu einem sehr hochschmelzenden Polymeren führen (Fp über 300 °C). Jedoch wird dann das Faserbildungsvermögen wegen zu geringen Mol-Gewichts noch nicht ausgeprägt. Nach vorläufigen Versuchen kommen der neuen Faser gute Farbeigenschaften und geringe Wasserabsorption zu. Ihre Festigkeit liegt mit 4,4 g/denier im selben Bereich wie die des Nylons und Terylenes (5,0–6,0 g/den). Das Verfahren erscheint deshalb interessant, weil pro kg Cellulose, die aus Holz gewonnen wird, ein halbes kg Lignin entsteht, das über Vanillin den Ausgangsstoff für die Protokatechu-Säure darstellt. Z. Zt. ist dieser Weg allerdings noch zu teuer, um wirtschaftlich von Bedeutung zu sein. (Amer. chem. Soc. 131. Meeting, 1957). —Se. (Rd 663)

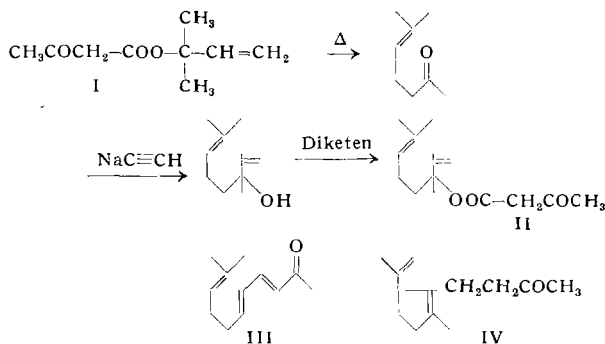
Die Zusammensetzung der Aromastoffe im Orangensaft sowie den Einfluß der Konservierung und Lagerung untersuchten *J. G. Kirchner* und *R. M. Miller*. Es wurden die flüchtigen Bestandteile aus frischem, frischem konserviertem und gelagertem konserviertem Saft von Valencia-Orangen durch Destillation abgetrennt und anschließend unter weitgehender Verwendung chromatographischer Methoden analysiert. Unter den wasserlöslichen, flüchtigen Bestandteilen wurden u. a. Acetaldehyd, Äthylalkohol und Essigsäure sowie auch geringe Mengen Methylalkohol gefunden. Eine ölartige Fraktion besteht hauptsächlich aus Terpenen, unter denen Limonen bei weitem überwiegt sowie höheren Alkoholen, Estern und Aldehyden. Charakteristisch für den Einfluß der Konservierung und Lagerung ist die starke Abnahme an flüchtigen Bestandteilen; so sinkt der Gehalt an Limonen von ca. 80 mg/kg Saft auf etwa die Hälfte herab. Gleichzeitig wird eine starke Zunahme des Gehaltes an Methanol, niederen Fettsäuren (insb. Essigsäure), Alkoholen und Polyoxy-Verbindungen beobachtet. Die starke Zunahme des Methanol-Gehaltes auf den mehr als 60-fachen Betrag wird durch Abbau von Pektin-Stoffen erklärt. Im konservierten Saft wurde ferner eine nicht identifizierte Säure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ gefunden. (J. Agric. Food Chem. 5, 283 [1957]). —O. (Rd 697)

Anthrachinoketen, als erstes Beispiel eines Bisketens, synthetisierten *A. T. Blomquist* und *Y. C. Meinwald*. Im Verlauf mehrerer Stunden wird 9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonylchlorid (I) mit Triäthylamin bei Raumtemperatur in Benzol unter trockenem



N_2 umgesetzt. Aus dem roten Benzol-Filtrat scheidet sich das Bisketen (II) in Form orangefarbener Kristallnadeln ab (Ausbeute 90%); $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$, λ_{max} 216, 256, 288, 395 m μ (Isooktan). II reagiert sofort mit O_2 , Wasser, Methanol und Anilin. Mit Wasser entsteht ein Gemisch von cis- und trans-9,10-Dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure, aus dem O_2 -Reaktionsprodukt beim Kochen mit verdünnter wäßriger NaOH 9,10-Anthracendicarbonsäure. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2021 [1957]). —Ma. (Rd 677)

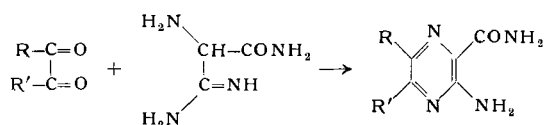
Die Totalsynthese des Pseudojonons (III) aus Aceton ist *W. Kimmel* und *N. W. Sax* gelungen. Durch Einwirkung von Diketen auf 3-Methyl-butenol-(3) (aus Aceton durch Äthinylierung und anschließende Hydrierung) entsteht I, das durch Pyrolyse,



Äthinylierung und erneute Diketen-Behandlung in II umgewandelt wird. Bei der Pyrolyse von II wird nun III und, als Nebenprodukt, IV gebildet. Die Synthese von III (dessen Ausbeute, auf Aceton bezogen, 35 % beträgt) soll die Vitamin-A-Produktion vom natürlichen Lemongrasöl unabhängig machen. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 19—0, 33; vgl. a. Amer. Pat. 2661368 v. 1. 12. 1953). —Bm. (Rd 667)

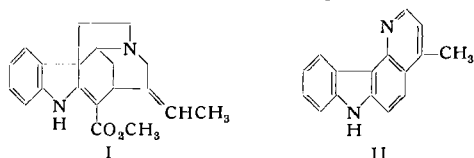
Optisch aktives trans-6,7-Dihydroxy-3-tropanon haben R. Stern und H. H. Wassermann synthetisiert. L-Tartardialdehyd (I) ist durch Oxydation von 3,4-Monoaceton-D-mannit (aus D-Mannit und Aceton über Triaceton-D-mannit erhalten worden. Ohne vorher I zu isolieren wurde er mit Methylamin und Acetondicarbonsäure einer Robinson-Synthese unterworfen und dabei (–)-trans-6,7-Dihydroxy-3-tropanon (II), Fp. 183,5–185,0 °C, $[\alpha]_D^{25} -37,64^\circ$ erhalten. Das IR-Spektrum war mit dem der (±)-Verbindung von J. C. Sheehan und Mitarb. identisch. Unter den milden Bedingungen der Robinson-Synthese können also optisch aktive Tropanon-Derivate dargestellt werden, wobei die Konfiguration des I erhalten bleibt. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 1—0, 1). —Bm. (Rd 669)

Pyrazin-Zwischenprodukt für Pteridin-Synthese. Dicarboxyl-Verbindungen kondensieren nach O. Vogl mit dem Dihydrochlorid des Aminomalonsäure-amid-amidins zu 5,6-substituierten Derivaten des 2-Amino-pyrazin-carboxamid-(3), die in bekannter



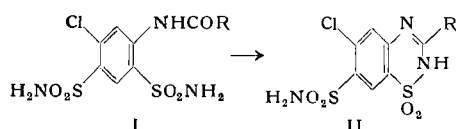
Weise zu Pteridinen umgesetzt werden können. Dieser Syntheseweg war deshalb bisher ohne Bedeutung, weil die entspr. Pyrazine nicht zugänglich waren. (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 80—0, 137). —Bm. (Rd 668)

Die Konstitution von Akuammicin klärten K. Aghoramurthy und R. Robinson auf. Akuammicin (I), ein Alkaloid aus *Pteris alata*-Samen, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, absorbiert wie der Ester $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bei 6,03 Å, gibt bei LiAlH_4 -Reduktion eine Base $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2$, mit typischer Indolin-Absorption und einer für sek. aromatische Amine charakteristischen Farbreaktion. Bei saurer Hydrolyse an der Luft entsteht eine sich oxydierende Base, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Bei der Zn-Staubdestillation fand man β -Äthylpyridin und einfache Indolderivate, beim Se-Abbau Skatol, β -Äthylindol und eine Base, Akuammicyrin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$, die dem synthetisch



hergestellten Indolo-lepidin II äußerst ähnlich ist. Auf Grund dieser und früherer Befunde, sowie für Indolalkaloide gültiger biogenetischer Zusammenhänge kommt I die angegebene Konstitution zu. (Tetrahedron 1, 172 [1957]). —Ma. (Rd 673)

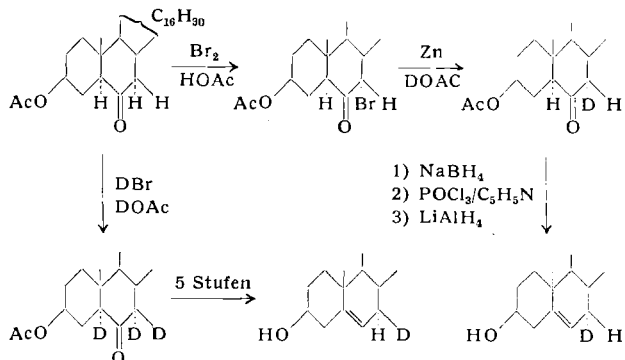
Benzo-thiadiazin-dioxyde, eine neue Klasse sehr wirksamer Diuretica, synthetisierten F. C. Novello und J. M. Sprague. Diese Verbindungen (II) werden durch Cyclisierung von Verbindungen des Typs I (R z. B. = H bis C_6H_{11}) erhalten. II sind sehr wirksame Kohlensäureanhydrase-Inhibitoren, steigern die Cl^- -Ausscheidung und rufen eine ähnliche Diurese wie organische Hg-Verbindungen hervor. Sie sind oral wirksam. 6-Chlor-7-sulfamyl-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxyd (II, R = H) wird klinisch geprüft. Die Herstel-



lung gelingt durch Chlorsulfonierung von m-Chloranilin zu 6-Amino-4-chlorbenzol-1,3-disulfochlorid (III), Acetylierung zum 6-Acetylamo-Derivat, Umsetzung mit alkoholischem NH_3 zu 6-Acetylamo-4-chlorbenzol-1,3-disulfonamid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}$, Fp 261–262 °C (Zers.) und 6-Chlor-3-methyl-7-sulfamyl-1,2,4-benzo-

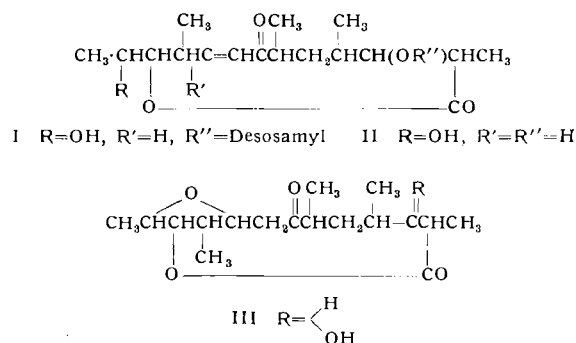
thiadiazin-1,1-dioxyd (II, R = CH_3), $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}$, Fp 332 °C. Erhitzen von 6-Amino-4-chlorbenzol-1,3-disulfonamid (aus III mit NH_4OH) mit HCOOH liefert 6-Chlor-7-sulfamyl-1,2,4-benzothiadiazin-1,1-dioxyd, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_3\text{S}_2\text{Cl}$, Fp 342,5–343 °C (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 79, 2028 [1957]). —Ma. (Rd 675)

Stereospezifische Synthesen markierter Cholesterine haben E. J. Corey und G. A. Gregoriou untersucht. Bei den im Formelschema gezeigten Reaktionswegen werden Cholesterin-7 α -d (I) und Cholesterin-7 β -d (II) erhalten, die jeweils frei vom isotopen Enantiomeren sind. Die Unterscheidung zwischen beiden ist IR-spek-



troskopisch leicht möglich. I absorbiert charakteristisch bei 2102 und 2127 cm^{-1} , II dagegen bei 2147 und 2160 cm^{-1} . (131. Meeting Amer. chem. Soc. 1957, Abstr. 15—0, 26). —Bm. (Rd 666)

Die Konstitution von Neomethymycin, einem Methymycin begleitenden Antibiotikum, klärten C. Djerassi und O. Halpern auf. Neomethymycin (I), $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}_7\text{N}$, Fp 156–158 °, $[\alpha]_D^{25} 93^\circ$ (CHCl_3), ist mit Methymycin isomer und gibt bei der HCl-Hydrolyse Desosamin-HCl, so daß der Unterschied beider Verbindungen im Aglykon-Teil besteht. Das bei Hydrolyse mit wäßriger H_2SO_4 entstehende Aglykon Neomethynolid (II), $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5$, Fp 186–187 °, liefert bei der Ozonolyse eine Lactonsäure, die schon bei der KMnO_4 -Oxydation der Antibiotica Pikromycin, Narbomycin und



Methymycin erhalten worden ist. Auf Grund des chemischen Verhaltens von II und von Cyclo-neomethynolid (III), $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_5$, Kp_{0,01} 140 °C, dem zweiten bei der H_2SO_4 -Spaltung von I entstehenden Spaltprodukt, kommt I die angegebene Konstitution zu. (J. Amer. chem. Soc. 79, 2022 [1957]). —Ma. (Rd 676)

Die Identifizierung der Eiweißspindeln der Kakte als Virus-Teilchen gelang F. Amelunxen. Aus spindehaltigen *Opuntia monacantha*-Exemplaren wurden durch Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei verschiedenen p_{H} -Werten elektrophoretisch einheitliche, fädige Teilchen von 500 m μ Länge und 22 m μ Dicke isoliert, die bei spindefreien Kaktearten Entwicklung von Eiweißspindeln auslösten. Bei Behandlung mit 2fach destilliertem Wasser zerfielen die Partikeln in Bruchstücke von der Form kleiner Scheiben, deren Dicke 100–150 Å betrug und deren Durchmesser weitgehend dem der Fadenpartikel entsprach. Manchmal ließen die Teilchen einen Achsenfaden und ein mehr oder weniger zentrales Loch erkennen. Die Teilchen bestanden aus Protein (Scheibchen) und Ribonucleinsäure (Achsenfaden). Letztere wurde durch das UV-Absorptionsspektrum und die papierchromatographische Identifizierung der Basen nachgewiesen, die Proteinkomponente durch die papierchromatographisch gefundenen Aminosäuren (Asp, Glu, Ser, Gly, Thre, Ala, Leu, Isoleu, Pro, Arg, Lys, Cys, Try, His) charakterisiert. Zusammen mit dem biologischen Nachweis der Infektiosität ergibt sich hieraus der Viruscharakter der Spindeln. (Naturwissenschaften 44, 239 [1957]). —Ma. (Rd 674)