

schen Energie der Spaltbruchstücke zu günstigen Ausbeuten. Man erhält direkt wasserfreies Produkt bei hoher Energieausbeute, muß jedoch radioaktive Spaltstücke abtrennen.

[VB 560]

## Röntgenographische Bestimmung der Elektronenverteilung in Festkörpern und ihre Beziehung zur chemischen Bindung

H. Witte, Darmstadt

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, 23. Januar 1962

Da die Valenzelektronenverteilung vor allem die Interferenzen bei kleinen und mittleren Glanzwinkeln beeinflusst, gilt es diese Interferenzen möglichst genau zu messen. In den meisten Fällen ist es gelungen, durch Kombination von Einkristall- und Pulvermessungen absolute Werte für die Strukturamplituden mit etwa 1 % Genauigkeit zu erhalten. Mit diesen Werten wurden unter Vermeidung von Abbrucheffekten die Elektronenverteilungen in denjenigen Ebenen gerechnet, die Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse geben. Mit den Meßfehlern der Strukturamplituden wurden ebenfalls Fourier-Reihen angesetzt, so daß mit dem Dichtewert auch der Meßfehler angegeben werden konnte.

Bei NaCl, LiF und CaF<sub>2</sub> haben die durch Bindung bedingten Abweichungen von der Kugelsymmetrie nur geringen Einfluß auf die Intensitäten der Röntgenreflexe. Die gefundenen Abweichungen sind nicht wesentlich größer als die Meßfehler. Charakteristisch sind die Brücken zwischen den Cl<sup>-</sup>-Ionen im NaCl und zwischen den F<sup>-</sup>-Ionen im LiF und im CaF<sub>2</sub>, in denen die Elektronendichte auf 0,2 El/Å<sup>3</sup> absinkt. Im NaCl findet man ein praktisch ladungsfreies Gebiet zwischen Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>, während weder im LiF noch im CaF<sub>2</sub> die Elektronendichte zwischen Li<sup>+</sup> und F<sup>-</sup> bzw. zwischen Ca<sup>2+</sup> und F<sup>-</sup> auf Null sinkt. Vergleicht man die Abstände der Punkte der minimalen Elektronendichte auf der Verbindungslinie von Kationen und Anionen mit den konventionellen Radien nach Goldschmidt bzw. Pauling, so sind die derart definierten Radien der Kationen bedeutend größer, die der Anionen bedeutend kleiner. So findet man im NaCl für das Na<sup>+</sup> 1,17 Å nach Goldschmidt und 0,95 Å nach Pauling. Der mit dem Bornschen Ansatz von Fumi und Tosi berechnete Wert 1,19 Å dagegen stimmt mit dem Wert des Vortr. gut überein.

Beim Aluminium wurde keine Abweichung von der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung gefunden (die praktisch konstante Elektronendichte von 0,2 El/Å<sup>3</sup> zwischen den Ionen entspricht etwa dem erwarteten Wert von 3 Leitungselektronen/Atom).

Im Diamanten und im Silicium beeinflusst die Valenzelektronenverteilung einige Interferenzen sehr erheblich und bedingt außerdem die verbotene Interferenz 222. Bei beiden Substanzen wurden die gleichen systematischen Abweichungen der Strukturamplituden von den theoretischen Werten gefunden, wie man sie auf Grund der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der freien Atome nach Hartree berechnet. Diese Abweichungen konnten zwischen -170 °C und +450 °C nachge-

wiesen werden. Alle wirken so, daß die Elektronendichte zwischen benachbarten Atomen vergrößert wird. Beim Diamanten finden sich auf der Mitte der Verbindungslinie zwischen benachbarten Atomen 1,70 El/Å<sup>3</sup> und beim Silicium 0,65 El/Å<sup>3</sup> (berechnet nach Hartree 1,16 El/Å<sup>3</sup> bzw. 0,35 El/Å<sup>3</sup>). Die Dichtewerte zwischen benachbarten Atomen sind praktisch unabhängig von der Temperatur.

Die experimentelle Dichteverteilung im Diamanten stimmt überein mit der von Ewald und Hönl wellenmechanisch gerechneten Dichteverteilung (zwischen benachbarten Atomen berechnet 1,50 El/Å<sup>3</sup>, gemessen 1,67 El/Å<sup>3</sup>). [VB 566]

## Polyacetylene in Arzneipflanzen

K. E. Schulte, Münster

GDCh-Ortsverband Bielefeld am 30. Januar 1962

Aus der lufttrockenen Wurzel von *Arnica montana* konnten sechs Polyacetylene isoliert werden, von denen vier durch Perhydrierung und Gaschromatographie als C<sub>13</sub>-Kohlenwasserstoffe identifiziert werden konnten: Tridecaen-1-pentain-(3,5,7,9,11) (der größte Anteil des Alkin-Gemisches, DL<sub>50</sub> = 15 mg/kg Maus oral) und das Tridecadien-(1,11)-tetraen-(3,5,7,9). Das dritte C<sub>13</sub>-Alkin hat nach den optischen Eigenschaften einen Tetraen- und das vierte einen Pentaen-Chromophor. Neben einer Phenolfraction, die u. a. Thymol enthält, sind mit den Polyacetylenen vergesellschaftet: Thymol-methyläther, Thymol-hydrochinon-dimethyläther und Δ<sup>8,9</sup>-Dehydro-thymol-hydrochinon-dimethyläther.

Einige Alkine wurden auch in der frischen Wurzel von *Arnica longifolia* und *Arnica foliosa* sowie in der Blüte von *A. montana* gefunden. Frische Wurzeln der heute kaum noch therapeutisch verwendeten *Pulicaria dysenterica* (Ruhr-Flohkraut) enthalten sieben Polyacetylene, von denen fünf mit den in der *Arnica montana* gefundenen identisch sind; auch die genannten aromatischen Verbindungen kommen in der Pflanze vor. Weitere Arzneipflanzen die Alkine enthalten, sind: *Calendula officinalis* (Ringelblume), *Grindelia robusta*, *Helichrysum arenarium* (Strohblume), *Hydrocotyle asiatica* (Wassernabel), *Ricinus communis*, *Valeriana officinalis* (Baldrian). Ein wasserlösliches Polyacetylen wurde in der *Tagetes erecta* gefunden, aus der schon L. Zechmeister und Mitarb. das α-Terthienyl und J. H. Uhlenbroek und Mitarb. das 5-[Buten-(3)-inyl]-(1)-2,2'-bithienyl isoliert haben. Das Vorkommen von Polyacetylenen zusammen mit Thiophen-Derivaten legte es nahe, die letzteren aus den ersteren darzustellen, nachdem bekannt ist [1], daß Di-, Tri- und Tetraene in schwach alkalischer Lösung H<sub>2</sub>S unter Thiophenring-Bildung anlagern. Es ließen so das Junipal (5-Propinyl-2-formylthiophen) aus Octatriin-(2,4,6)-ol-(1), das α-Terthienyl aus Dithienylbutadiin und der cis- und trans-β-[5-Propinylthienyl-(2')]-acrylsäure-ester aus dem cis- bzw. trans-Dehydromatricariaester darstellen.

[VB 565]

[1] K. E. Schulte, J. Reisch u. L. Hörner, Angew. Chem. 72, 920 (1959).

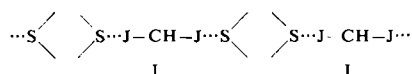
## RUNDSCHAU

**Intermetallische Verbindungen in Pulverform** synthetisierte S. M. Kulifay, indem er wäßrige Lösungen, welche die Metallionen im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis enthalten, mit Hydrazin oder Hypophosphit reduzierte. Zweckmäßig wird die Reduktionslösung vorgelegt, zum Sieden erhitzt und die Metallsalz-Lösung in dünnem Strahl eingegossen. Röntgen-Pulverdiagramme zeigten, daß intermetallische Verbindungen (keine Gemische der einzelnen Metalle) entstanden. Beispiele: Au<sub>3</sub>Pt; Cu<sub>3</sub>Pd; β-PdBi<sub>2</sub>; Ag<sub>3</sub>Sb; β-Cu<sub>3</sub>As; NiAs; Ag<sub>2</sub>Te; Empressit (—Ag<sub>11</sub>Te<sub>7</sub>); Petzit (Ag<sub>3</sub>AuTe<sub>2</sub>); Sylvanit (AgAuTe<sub>4</sub>). / J. Amer. chem. Soc. 83, 4916 (1961) / —Ko. [Rd 69]

**Metallische Spherulite in Tektiten** aus Isabela (Luzon, Philippinen) untersuchten E. C. T. Chao, I. Adler, E. J. Dwornik und J. Littler. Die vollkommen in den Tektit eingebetteten Spherulite besitzen einen Durchmesser von durchschnittlich 0,16 mm (maximal 0,5 mm). Sie bestehen nach kristallmikroskopischen Untersuchungen hauptsächlich aus Kamazit (α-Eisen) und enthalten nach Elektronensonden-Mikroanalyse > 95 % Fe und 1,2 bis 3,2 % Ni. Daneben ist in geringer Menge eine Eisenphosphid-Phase (FeP oder Fe<sub>3</sub>P) vorhanden. Es wird angenommen, daß die Spherulite meteoritischen Ursprungs sind. / Science (Washington) 135, 96 (1962) / —Ko. [Rd 68]

**Zweibindiges Fluor** fanden *G. Natta, G. Allegra, G. Perego* und *A. Zambelli* in dem Aluminium-Komplex  $\text{KF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (I). Nach Röntgenstrukturuntersuchungen besitzt I die ionische Struktur  $\text{K}^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al F Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$ . Die  $\text{Al}-\text{F}-\text{Al}$ -Gruppierung ist linear, die  $\text{Al}-\text{F}$ -Abstände sind gleich groß ( $1,80 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ) und überdies dem  $\text{Al}-\text{F}$ -Abstand in  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  fast gleich. Für den Bindungszustand des Fluor-Atoms wird eine sp-Hybridisierung angenommen. / J. Amer. chem. Soc. 83, 5033 (1961) / Ko. [Rd 67]

**1,4-Dithian und Jodoform** bilden eine 1:1-Additionsverbindung. Sie wurde von *T. Bjorvatten* und *O. Hassel* synthetisiert und röntgenographisch aufgeklärt. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle sind monoklin,  $a = 6,56$  Å,  $b = 21,06$  Å,  $c = 4,47$  Å,  $\beta = 104,4^\circ$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P2_1/m$ . Zwei benachbarte Dithian-Moleküle sind jeweils durch eine Jodoform-Brücke verbunden, indem zwei Jod-Atome des  $\text{CH}_3\text{I}_3$  charge-transfer-Bindungen zu den Schwefel-Atomen ausbilden. schematisch:

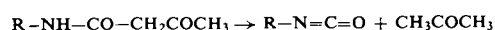


Der J-S-Abstand ist mit 3,32 Å um etwa 0,7 Å kürzer als für eine van der Waals-Bindung zu erwarten. ! Acta chem. scand. 15, 1429 (1961) / -Ko. [Rd 77]

**Die Radioaktivität auf Grund des Strontium-90-Gehaltes** ist in Schneckenhäusern besonders hoch. Einerseits konzentrieren Schnecken mehr Calcium je Körpergewicht in kürzerer Zeit als irgendein anderes Tier und zum anderen ernähren sie sich vorwiegend von wasserreichen Pflanzenteilen mit nur geringem Calciumgehalt, müssen also relativ viel Substanz aufnehmen. Es kommt hinzu, daß Schnecken häufig bei feuchtem Wetter, also bei Niederschlägen, fressen und die Oberflächen der Pflanzen ja als erstes vom radioaktiven Regen getroffen werden. E. Sándy fand in Ungarn in Häusern der Schnecke *Helix pomatia* folgende Aktivitäten (für das Jahr 1960): bis zu 63  $\mu\text{C/gCa}$ , wenn die Pflanzen auf calcium-armem Boden wuchsen; bei etwas stärker calcium-haltigem Boden wurden Werte von 23 und 24  $\mu\text{C/gCa}$  gemessen. Der Zusammenhang zwischen dem Calciumgehalt des Bodens und der Strontium-90-Aktivität der Schneckenhäuser ist klar ersichtlich: Auf reinen Kalkböden ging die Strontium-90-Aktivität bis auf den Nullwert zurück. Die mittlere Niederschlagshöhe für Ungarn wird mit 76 bis 79 cm/Jahr angegeben. / Nature (London) 193, 290 (1962) / Bo. [Rd 66]

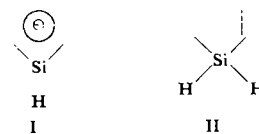
**Zur Identifizierung der Diazo-Komponente auf Diazotypie-Papieren** empfehlen *W. L. Evans, R. G. D. Moore und J. E. Redding* folgendes Verfahren: Das Papier (25 Blatt, Format z. B. 8 $\frac{1}{2}$  x 11 inches) wird mit Wasser bei Zimmertemperatur extrahiert. Die wäßrige Phase wird nach einer Äther-Extraktion mit 6 Tropfen gesätt. wäßriger Natriumazid-Lösung versetzt und bei *pH* < 5,5 bei Zimmertemperatur 30 min gerührt. Man isoliert das entstandene Arylazid und bestimmt seine Struktur durch IR-Vergleich mit authentischen Proben. / *Analytic. Chem.* 34, 159 (1962) / -Ko. [Rd 71]

Zur Herstellung organischer Isocyanate verwenden T. Mukaiyama, M. Tokizawa, H. Nohira und H. Takei die Pyrolyse von Aceto-acetamiden (erhalten aus Aminen und dimerem Keten) bei 350–740°C.



Die Ausbeuten betragen bis 68 %. Daneben entstehen zunehmend mit steigender Temperatur symmetrische Harnstoffe. Die Reaktion wird in einem Quarzrohr, das mit Quarzstücken gefüllt ist, im Vakuum vorgenommen. Aliphatische Acetoacetamide geben die entspr. aliphatischen Isocyanate in etwas schlechterer Ausbeute. / J. org. Chemistry 26, 4381 (1961) / -Ma. [Rd 47]

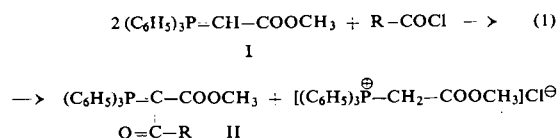
**Ein silicium-haltiges aromatisches System** fanden R. A. Benkeser, R. F. Grossman und G. M. Stanton im Sila-cyclopentadienyl-Anion (I). Durch Reduktion von 1.1-Dichlor-silacyclopentadien mit  $\text{LiAlH}_4$  entsteht Silacyclopentadien (II) in 60 % Ausb. II läßt sich durch Behandeln mit Kalium in Tetrahy-



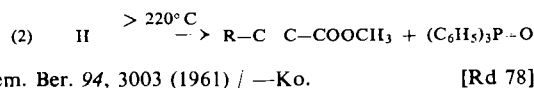
drofuran in das Kaliumsalz des Anions I überführen. Die Struktur von I geht u. a. aus dem Protonenresonanzspektrum hervor. Das IR-Spektrum ist dem Spektrum des Cyclopentadienyl-Anions sehr ähnlich. Mit Brombenzol gibt I ein Gemisch aus 1-Phenyl- und 1.1-Diphenyl-silacyclopentadien. / J. Amer. chem. Soc. 83, 5029 (1961) / -Ko. [Rd 70]

**Die oxydative Kupplung von Acetylenalkoholen** gelingt nach *H. A. Stansbury jr.* und *W. R. Proops* sehr gut in Pyridin/Methanol-Medium mit katalytischen Mengen Kupferchlorid beim Durchleiten von Luft. So konnten mit 0,012–0,025 Mol Kupferchlorid pro Mol Acetylenalkohol aus 2-Methyl-3-buten-2-ol das 2.7-Dimethyl-3.5-octadiin-2.7-diol mit 87 % Ausbeute nach 4-stündigem Belüften, mit 90 % Ausbeute nach 1½-stündigem Einwirken von reinem O<sub>2</sub> gewonnen werden. Propargylalkohol wurde mit 75 % Ausbeute in 2.4-Hexadiin-1.6-diol, 4-Hexen-1-in-3-ol mit 66 % Ausbeute in 2.10-Dodecadien-5.7-diin-4.9-diol und 1-Methoxy-1-buten-3-in in 1.8-Dimethoxy-1.7-octadien-3.5-diin überführt. / *J. org. Chemistry* 27, 320 (1962) / –De. [Rd 65]

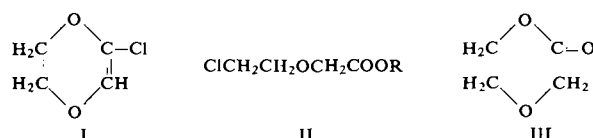
$\alpha,\beta$ -Acetylcarbonsäuren lassen sich nach G. Märkl durch eine intramolekulare Wittig-Synthese darstellen. Triphenylphosphin-carboxymethylen (I) reagiert mit Säurechloriden nach Gl. (1) zu Triphenylphosphin-acyl-carbomethoxy-me-



thylenen (II), farblosen, gut kristallisierenden, gegen Hydrolyse recht beständigen Verbindungen. Thermolyse bei 220 bis 250°C ergibt Triphenylphosphinoxid und substituierte Propiolsäure-methylester:



**Die Reaktionen von 2-Chlor-dioxen** untersuchten *M. J. Astle* und *J. D. Welks*. Die Verbindung (I), gleichzeitig ein  $\alpha$ -Chlor- und ein Vinyläther, besitzt eine ungewöhnlich reaktionsfähige Doppelbindung, die Alkohole, Säuren und Phenole unter milden Bedingungen in Abwesenheit von Katalysatoren addiert. Primäre Alkohole geben 2-Chlor-äthoxyessigsäureester (II), sekundäre ein Gemisch von Ester, Alkylchlorid und p-Dioxanon (III), tertiäre ausschließlich das

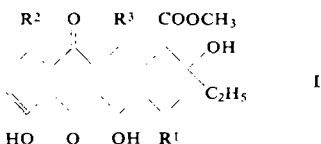


Alkylchlorid und p-Dioxanon. Phenole reagieren wie primäre Alkohole. Aus Säuren werden das entsprechende Acylhalogenid und p-Dioxanon erhalten. Mit überschüssigem Wasser entsteht p-Dioxanon in 65 % Ausbeute. / J. org. Chemistry 26, 4325 (1961) / -Ma. [Rd 46]

**Die Einführung eines neuen Hetero-Atoms in den Zuckerring** gelang R. L. Whistler, M. S. Feather und D. L. Ingles. Sie stellten das Analogon vom Methyl- $\alpha$ -D-xylopyranosid dar, in dessen Ring-O durch S ersetzt ist. Dazu wurde 1,2-O-Isopropyliden-5-O-p-toluolsulfonyl- $\alpha$ -D-xylofuranose mit Na-Benzylmercaptid in 1,2-O-Isopropyliden-5-desoxy-5-thiobenzyloxy- $\alpha$ -D-xylofuranose (Fp 103 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  64,2°, c 1,24 Methanol) überführt, die Benzylgruppe mit Na in flüssigem  $\text{NH}_3$  entfernt und die entstandene 5-Desoxy-5-mercapto-Verbindung (Fp 85 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  40,4°, c 1,22 Methanol) durch Kochen mit 1-proz. methanolischer HCl hydrolysiert. Man erhielt das Methylglycosid der 5-Desoxy-5-mercapto-D-xylose (I). HCl wird an Dowex-1 entfernt und aus dem Eluat nach Einengen und Umkristallisieren aus Äthylacetat und Äthanol reine I (Fp 113 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  332°, c 1,14, Wasser) erhalten. / J. Amer. chem. Soc. 84, 122 (1962) / De. [Rd 64]

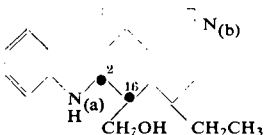
**Den Sexuallockstoff des weiblichen Schwammspinners** (*Porthetria dispar* L.) haben M. Jacobson, M. Beroza und W. A. Jones isoliert, seine Struktur aufgeklärt und synthetisiert. Es handelt sich um rechtsdrehendes 10-Acetoxy-cis-7-hexadecen-1-ol (I) das, aus 300000 weiblichen Tieren mit 3,4 mg Ausbeute in Form weißer, wachsartiger Kristalle erhalten wurde ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , Fp 37,0–37,5 °C,  $[\alpha]_D^{25}$  + 7,9° (c 1,0,  $\text{CHCl}_3$ )). Die optisch inaktive Form von I, welche über die 10-Hydroxy-7-hexadecinsäure und 1,10-Diacetoxy-cis-7-hexadecen als farblose viscose Flüssigkeit (Kp<sub>0,2</sub> 169 °C) erhalten wurde, besitzt, wie Versuche im Gelände zeigten, die gleiche überaus starke Lockwirkung wie die natürliche, rechtsdrehende Form von I. / J. Amer. chem. Soc. 83, 4819 (1961) / De. [Rd 63]

**Die Konstitution von Rutilantin und Aklavinon**, den Aglykonen der Antibiotica Aklavin und Rutilantin, klärten W. D. Ollis und I. O. Sutherland auf. Beide Antibiotica, die wie die Cinerubine, Rhodomycine, Isorhodomycine und Pyrromycin Glykoside mit basischen Zuckerkomponenten darstellen, geben bei saurer Hydrolyse wie diese Hydroxyan-



thrachinon-Derivate. Die Konstitution der Aglykone Aklavinon und Rutilantin wurde durch Abbau und spektroskopische Befunde als I ( $\text{R}^1 = \text{OH}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ ) und I ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ) erkannt. Als Nebenprodukt der Aklavin-Bildung wurde 7-Desoxyaklavinon isoliert. / Proceedings chem. Soc. 1961, 411 / Ma. [Rd 45]

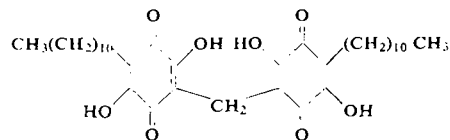
**Die Konstitution von Pereirin**, einem Alkaloid der Pereirorinde, haben A. Bertho und M. Koll ermittelt, wobei die UV-Spektren der Base und seiner Diacetylverbindung, die reduktive Spaltung mit Zinkstaub und die Oppenauer-Oxydation



besonders wertvoll waren. Die beiden H-Atome an C-2 und C-16 sind cis- und  $\beta$ -ständig. Sie unterscheiden sich damit in ihrer sterischen Anordnung von den entspr. H-Atomen im Strychnin. / Chem. Ber. 94, 2737 (1961) / -Ho. [Rd 30]

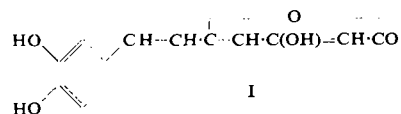
**Vilangin**, ein Methylen-bis-benzochinon, wurde von C. Bheemasankara Rao und V. Venkateswarlu aus den trockenen Beeren von *Embelia ribes*, die in Indien auf Grund ihrer anthelmintischen und antibiotischen Eigenschaften ausgiebig verwendet werden, isoliert;  $\text{C}_{35}\text{H}_{52}\text{O}_8$ , Fp 264–265 °C

(Zers.), orangefarbene Prismen. Der Name Vilangin wurde aus der Bezeichnung der Pflanze im indischen Telugu-Dialekt abgeleitet, in dem sie Vayuvilanga heißt. Die Konstitution



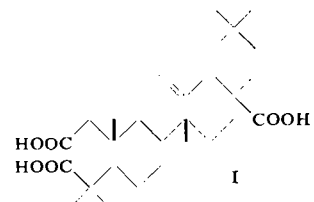
ergab sich aus Abbaureaktionen und wurde durch Synthese aus Embelin und Formaldehyd in Essigsäure bestätigt. / J. org. Chem. 26, 4529 (1961) / Ma. [Rd 42]

**Die Konstitution von Hispidin**, einem Pilzfarbstoff eines neuen Typs, klärten J. D. Bu'Lock und H. G. Smith auf. Die unreifen Fruchtkörper des höheren Pilzes *Polyporus hispidus* (Bull.) Fr., eines Lignin angreifenden, Weißfäule hervorruufenden Pilzes, enthalten alkohol-lösliche Farbstoffe. Die Konstitution der Hauptkomponente, Hispidin, Fp 254 °C,



wurde als Enollacton (I) von 3,4-Dihydroxy-cinnamoylacetessigsäure erkannt. Die Verbindung entsteht durch Oxydationspolymerisation von Phenolen des Phenylpropan-Typs neben anderen lignin-ähnlichen Substanzen. / Experientia 17, 553 (1961) / Ma. [Rd 28]

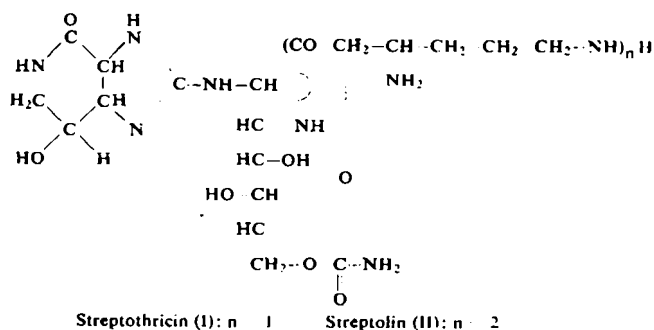
**Ein 2,3-seco-Triterpen in der Natur** wies erstmals K. J. Crowley nach. Aus dem öligen Herzholz von *Bursera graveolens* var. *villosula* Cuatr. (Balsamgewächs) wurde durch Waschen des Alkoholextraktes mit wäßriger NaOH eine Säure (Fp 296 °C, (Zers.),  $[\alpha]_D^{25}$  + 65° (c 1,0, Pyridin) isoliert (Ausbeute



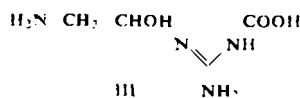
0,15 %), die sich als identisch mit 2,3-seco-Oleana-12-en-2,3,28-trisäure (I) erwies. Sie ist ein erstes Beispiel für die biogenetische 2,3-Spaltung eines Triterpen-Gerüsts. (Proc. chem. Soc. 1962, 27) / Ma. [Rd 58]

**Die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Geschmack von Saccharin-Derivaten** hat G. H. Hamor untersucht. 80 Derivate des Saccharins (I) zeigten, daß Substitution am Benzolring mit Elektronen anziehenden Gruppen zu bitterem, mit Elektronendonatoren zu süßem Geschmack führt. Die 6-Nitro-Verbindung schmeckt anfangs süß und hat einen extrem bitteren Nachgeschmack; die 6-Amino-Verbindung schmeckt süß. Die Abstufung des Geschmacks von 4- und 6-Nitro- resp. Amino-Derivaten (o- und p-ständig zur Carbonyl-Gruppe) im Vergleich zu den 5- und 7-ständig (m-ständig) substituierten Verbindungen zeigt die Bedeutung der Resonanzfähigkeit und relativen Acidität der Saccharin-Derivate, welche für den Geschmack der Verbindungen von großer Bedeutung sind. Substitution des Imid-H führt in den meisten Fällen zu geschmacklosen Verbindungen, nur die N-Dialkylamino-äthyl-Gruppe führt zu Substanzen mit leicht bitterem Geschmack. Öffnung des heterocyclischen Ringes wie Verknüpfung zweier Moleküle I mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen über die Imino-Gruppierungen führt zu Verbindungen ohne Geschmack. / Science (Washington) 134, 1416 (1961) / -De. [Rd 17]

**Die Konstitution von Streptolin und Streptothricin**, der wasserlöslichen, nicht kristallisierten *Streptomyces*-Antibiotica, klärten E. E. van Tamelen, J. R. Dyer, H. A. Whaley, H. E. Carter und G. B. Whitfield jr. auf. Danach besitzen die beiden Verbindungen die Konstitution I bzw. II. Bei vorsichtiger

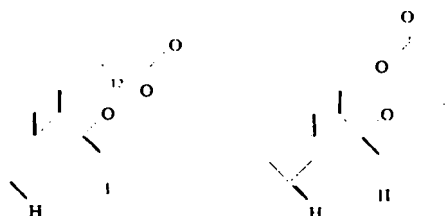


Hydrolyse von Streptolin (mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur in 1 n HCl) wird nur der in Formel II links stehende Lactam-Ring geöffnet; es entsteht die biologisch inaktive Streptolinsäure. Die Struktur der bei Totalhydrolyse



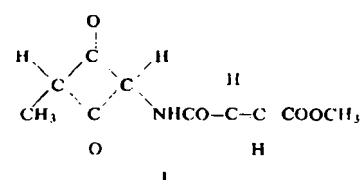
entstehenden Aminosäure Streptolidin (III) wurde gleichfalls aufgeklärt. (J. Amer. chem. Soc. 83, 4295, 4296 (1961). Ko. [Rd 25])

Zwei neue Substanzen aus türkischem Tabak,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Levantenolid, Diterpenlactone, isolierten J. A. Giles und J. N. Schumacher.  $\alpha$ -Levantenolid,  $C_{20}H_{32}O_3$ , Fp 210°C,  $[\alpha]_D^{25} -60,4^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>), und  $\beta$ -Levantenolid  $C_{20}H_{32}O_3$ , Fp 208 bis 209°C,  $[\alpha]_D^{25} -59,6^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>), besitzen auf Grund mehrerer



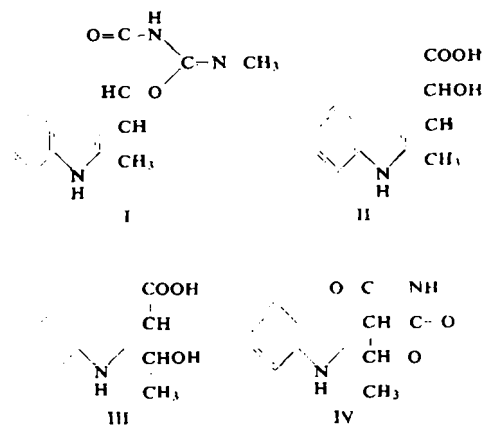
Abbaureaktionen, vor allem der Überführung in Labdanol-säuremethylester, der IR-, Massen- und kernmagnetischen Resonanzspektren die Konstitution I und II, d.h. sind am C<sub>(12)</sub>-Atom epimer. / Tetrahedron 14, 246 (1961) / Ma. [Rd 44]

**Die Konstitution von Flavensomycinsäure**, einem Methanolysenprodukt des Antibiotiums Flavensomycin, klärten L. Cannonica, G. Jommi und F. Pellizzoni auf. Die Säure,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , Fp 232–233°C, blaßgelbe Nadeln, gibt bei milder alkalischer Hydrolyse eine 2-basische Säure, Flavensomycinsäure, bei der Ozonisierung Glyoxylsäuremethylester, bei der katalytischen Hydrierung ein Dihydro-Derivat, bei Alkalisplaltung



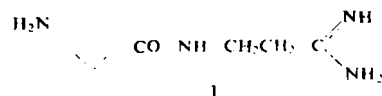
Fumarsäure und zeigt eine rotviolette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Das Dihydroderivat besitzt ein für 1,3-Cyclobutanion-Derivate charakteristisches UV-Spektrum. Auf Grund dieser und verschiedener anderen Befunde kommt der Säure die Konstitution I zu. / Tetrahedron Letters 1961, Nr. 16, 537. / -Ma. [Rd 29]

**Die Struktur des Indolmycins (I)**, eines aus *Streptomyces albus* isolierten Antibiotiums, klärten M. Schach von Wittenau und H. Els durch hydrolytische und oxydative Abbaureaktionen auf. Durch saure und anschließende alkalische Hydro-



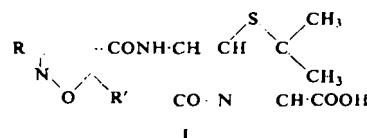
lyse entsteht u.a.  $\alpha$ -Indolmycinsäure (II), deren Methylester mit N,N'-Dimethylguanidin zu I kondensiert werden kann (daneben entsteht das C<sub>5</sub>-Epimere von I). Bei der sauren Hydrolyse erhält man als Nebenprodukte III und IV, in denen das Kohlenstoffgerüst umgelagert ist; ihre Struktur wurde durch das Protonenresonanzspektrum und das Massenspektrum festgelegt. J. Amer. chem. Soc. 83, 4678 (1961) / Ko. [Rd 34]

**Amidinomycin**, ein neues Antibiotikum, welches von einem *Streptomyces flavochromogenes*-Stamm gebildet wird, wurde von S. Nakamura isoliert und aufgeklärt. Amidinomycin (I) hemmt das Wachstum sporentragender Bakterien wie *B. subtilis*, *B. megatherium* und *B. anthracis* in einer Konzentration von 5–200  $\gamma$ /ml. Seinen Namen erhielt I, da es eine Amidin-Gruppierung enthält. I bildet ein Sulfat,  $C_9H_{18}ON_4 \cdot H_2SO_4$ , farblose Nadeln oder Prismen, Fp 285–288°C,  $[\alpha]_D^{25} 3,9$  (c = 3; in Wasser) und ein Reineckat, rosa Nadeln,  $C_9H_{18}ON_4 \cdot 2H[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ , Fp 208–211°C (Zers.). Hydrolyse führt zu zwei ninhydrin-positiven Verbindungen, einer neuen Aminosäure, Cyclopentaminin,  $C_6H_{11}O_2N$ , Fp 248–251°C (Zers.) und einer Base, 2-Amidinoäthylamin,  $C_3H_9N_3$ . I wurde



als N-(2-Amidinoäthyl)-3-aminocyclopentancarboxamid identifiziert. Chem. Pharm. Bull. (Japan) 9, 641 (1961) / De. [Rd 52]

**Über halbsynthetische, gegen Säure und Penicillinase beständige neue Penicilline** berichten F. P. Doyle, A. A. W. Long, J. H. C. Naylor und E. R. Stove. Aus 6-Aminopenicillansäure und 3,5-disubstituierten Isoxazol-(4)-carbonylchloriden wurden 3,5-disubstituierte Isoxazolyl-(4)-penicilline (I) erhalten.



die in vitro wie in vivo hohe antibakterielle Wirksamkeit besitzen, jedoch bei saurem pH relativ beständig und daher für die orale Anwendung geeignet sind (Halbwertszeit bei pH 1,3 und 37°C ca. 160 min). Auch die Beständigkeit gegen Penicillinase ist, besonders bei o-Substituenten mit sperrigem Bau, stark erhöht. Einige der neuen Penicilline befinden sich in klinischer Prüfung. Nature (London) 192, 1183 (1961) / -Ma. [Rd 48]