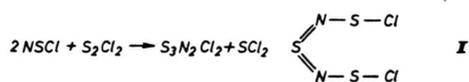


Zwei Moleküle dieses monomeren NSCl können sich mit S_2Cl_2 zu dem roten, festen $S_3N_2Cl_2$ kondensieren³:



Das bei der Bildung von $S_3N_2Cl_2$ entstehende SCl_2 reagiert mit NH_3 unter Bildung von $H_2N-S-Cl$ ⁴, das sich seinerseits mit $S_3N_2Cl_2$ zu dem siebengliedrigen Ringsystem⁵ des S_4N_3Cl kondensiert.

Der Gesamtumsatz zu diesem Produkt läßt sich dann durch die folgende Gleichung darstellen:



Wie früher⁶ gezeigt wurde, läßt sich die Reaktion zwischen S_2Cl_2 und Ammoniak tatsächlich an einer

Stelle abbrechen, wie sie dieser Reaktionsgleichung entspricht. Bei weiterem Einleiten von Ammoniak reagiert dann S_4N_3Cl unter Bildung von S_4N_4 weiter⁶.

Es ist erstaunlich, daß unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung zwischen S_2Cl_2 und Ammoniak bisher noch nicht das Trithiazylchlorid gefunden worden ist, zu dem sich monomeres NSCl leicht polymerisiert. Offenbar verläuft die Trimerisierung von NSCl zu $(NSCl)_3$ langsamer als die Reaktion von NSCl zu $S_3N_2Cl_2$ und dann zu S_4N_3Cl .

³ W. L. JOLLY, K. D. MAGUIRE u. D. RABINOVICH, *Inorg. Chemistry* **2**, 1304 [1963].

⁴ Die Schwefelimide werden über dieses Zwischenprodukt bzw. über Reaktionsprodukte der Form $H_2N-S \dots S-Cl$ gebildet. M. BECKE-GOEHRING, H. JENNE u. E. FLUCK, *Chem. Ber.* **91**, 1947 [1958].

⁵ J. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* **333**, 314 [1964].

⁶ M. BECKE-GOEHRING u. H. P. LATSCHA, *Z. anorg. allg. Chem.* **333**, 181 [1964].

Zur Synthese, Licht- und Doppelbrechung des Hydroxylapatits

H. JULLMANN und R. MOSEBACH

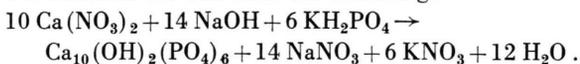
Mineralogisch-Petrologisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen (Direktor: Professor Dr. R. MOSEBACH)

(*Z. Naturforschg.* **21 b**, 493—494 [1966]; eingeg. am 15. Februar 1966)

$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ ist nicht nur als Komponente in den natürlichen Apatit-Mischkristallen vertreten. Vielmehr bildet Hydroxylapatit den überwiegenden anorganischen Hauptgemengteil der menschlichen und tierischen Hartsubstanzen wie Knochen und Zähne.

Nach MITCHELL, FAUST, HENDRICKS und REYNOLDS¹ bei WINCHELL und WINCHELL² sind die optischen Daten eines aus Calciumsalzen und Ammoniumphosphaten synthetisierten Hydroxylapatits für Na-Licht: $n_{\omega} = 1,651$, $n_e = 1,644$ und $(n_e - n_{\omega}) = -0,007$, dsgl. bei TROJER³. Im Vergleich zu vielen natürlichen Apatiten erschien uns die Doppelbrechung des Hydroxylapatits zu hoch und infolgedessen eine Neubestimmung der optischen Daten an geeignetem Material wünschenswert.

Die Synthese des Hydroxylapatits gelang hydrothermal durch 10-tägige Reaktion von Calciumnitrat und Natriumhydroxyd mit Kaliumdihydrogenorthosphat bei 500 °C und 354 Bar Druck entsprechend einer ursprünglichen Autoklavenfüllung mit 15 Vol.-% Wasser. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Das Versuchsgut bestand nach Öffnen des Autoklaven aus einer weißen Masse, durchdrungen und überzogen von farblosen und ziemlich stark glänzenden, nadeligen

Prismen von maximal 2,35 mm Länge und 0,2 mm Querdurchmesser bis herunter zu mikroskopischen Dimensionen (Abb. 1). Die hexagonale Symmetrie läßt schon äußerlich Hydroxylapatit erkennen. Die Kristalle

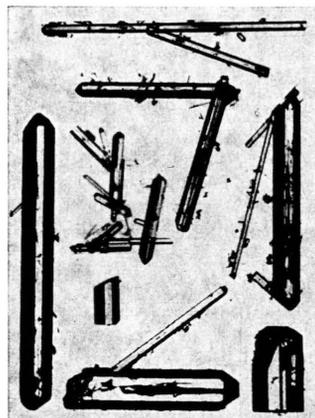


Abb. 1. Hydrothermal-synthetische Kristalle des Hydroxylapatits $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$. Vergr. ca. 20-fach. Kristalltracht: Prisma \pm Pyramiden \pm Basis. Habitus: Prismatisch. — Kristallklasse: hexagonal-bipyramidal (C_{6h}). Bei vielen Kristallen ist auch der bei natürlichen Apatiten mikroskopischer Größe oft sichtbare zentrale Hohlraum parallel c entwickelt.

eignen sich hervorragend zur Bestimmung der Hauptbrechungsquotienten nach der Temperaturvariations-Immersionmethode (NACKEN⁴). Die erste Messung an einem größeren Kristall ergab

$$n_{\omega} = 1,6504 \pm 0,0005; \quad n_e = 1,6448 \pm 0,0005; \\ (n_e - n_{\omega}) = -0,0056 \pm 0,001.$$

¹ MITCHELL, FAUST, HENDRICKS u. REYNOLDS, *Amer. Mineralogist* **28**, 536 [1943].

² A. N. WINCHELL u. H. WINCHELL, *The microscopical characters of artificial inorganic solid substances*, S. 439.

³ F. TROJER, *Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte*, S. 428.

⁴ R. NACKEN, *Zbl. Mineralog.*, **1912**, 546. S.-B. preuss. Akad. Wiss., physik.-math. Kl., S. 192, Berlin 1918.



Eine zweite Meßserie an 5 Kristallen führte zu

$$n_{\omega} = 1,6504 \pm 0,0005; \quad n_{\varepsilon} = 1,6448 \pm 0,0005; \\ (n_{\varepsilon} - n_{\omega}) = -0,0056 \pm 0,001.$$

Unabhängig davon ergab die kompensatorische Bestimmung des Gangunterschiedes eines Kristalles in Richtung senkrecht zum hexagonalen Prisma $T = -332,3 \text{ m}\mu$. Bei der Dicke $d = 0,062 \text{ mm}$ ist mit sehr guter Übereinstimmung $(n_{\varepsilon} - n_{\omega}) = -0,0054$.

Als Mittel aller Messungen können als zuverlässige Werte für Na-Licht gelten:

$$n_{\omega} = 1,6504 \pm 0,0002; \quad n_{\varepsilon} = 1,6449 \pm 0,0002; \\ (n_{\varepsilon} - n_{\omega}) = -0,0055 \pm 0,0002.$$

Dieses Ergebnis bestätigt die erwartete niedrigere Doppelbrechung des Hydroxylapatits.

Bei der Durchführung der Licht- und Doppelbrechungs-Bestimmungen half dankenswerterweise Herr Dr. R. BLASCHKE.

Zur Biosynthese von Steroid-Derivaten im Pflanzenreich 3. Mitt. ¹: Spirostanol-Biogenese aus Cholesterin-glucosid

R. TSCHESCHE und H. HULPKE

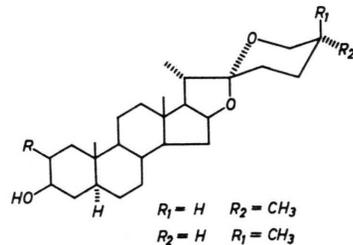
Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 21 b, 494—495 [1966]; eingeg. am 21. Januar 1966)

In den letzten Jahren haben TSCHESCHE und Mitarb. über die Biosynthese von Cardenoliden² und Bufadienoliden¹ aus 21-¹⁴C- Δ^5 -Pregnen-3 β -ol-20-on-glucosid berichtet. Als Versuchspflanzen dienten im ersteren Fall *Digitalis lanata*, im letzteren *Helleborus atrorubens*.

Für die Bildung der Spirostanole mit 27 C-Atomen hatten TSCHESCHE und KORTE³ schon in den fünfziger Jahren auf die Möglichkeit hingewiesen, daß ein Sterol mit der gleichen Anzahl von C-Atomen die biologische Vorstufe sein könnte. In den letzten Jahren ist von verschiedenen Seiten sowohl in niederen^{4,5} wie höheren^{6,7} Pflanzen Cholesterin nachgewiesen worden, das lange als das typische Zoosterin angesehen wurde. Auch ist heute gesichert, daß die Phytosterine mit 28 und 29 C-Atomen, die ein zusätzliches C-Atom oder zwei an C-24 enthalten, aus einer C-27-Verbindung entstehen, wobei die Extra-C-Atome vom CH₃ des Methionins gestellt werden⁸. Diese Ergebnisse ermutigten uns, 4-¹⁴C-Cholesterin-glucosid *Digitalis lanata*-Pflanzen anzubieten, um zu prüfen, ob es in Tigogenin (I) oder Gito-genin (II) umgewandelt würde. Beide Aglykone stellen die Hauptspirostanole der *Digitalis lanata*-Blätter dar. Ehe wir unsere Versuche beenden konnten, erschien eine Arbeit von BENNETT und HEFTMANN⁹, die einen analogen Versuch allerdings mit radioaktivem Cholesterin in freier Form bei *Dioscorea spiculiflora*-Pflanzen durchgeführt haben und radioaktives Diosgenin (III)

isolieren konnten. Sie haben das Cholesterin auf die Blattoberfläche der Pflanzen aufgetragen.



- I R = H Tigogenin
 II R = OH Gitogenin
 III Δ^5 Tigogenin = Diosgenin

Das benötigte 4-¹⁴C-Cholesterin-glucosid wurde nach dem Verfahren von MEYSTRE und MIESCHER¹⁰ aus käuflichem 4-¹⁴C-Cholesterin in 40-proz. Ausbeute hergestellt (19,6 mC/mMol). Es wurde in einer Menge entsprechend 12,0 10^6 Imp./min (gemessen mit dem fensterlosen Methandurchflußzähler FH 407 mit Handprobenswechsler Bl 503 der Fa. Friesecke & Höpfner) in 500 cm³ Wasser unter Rühren aufgelöst und gleichmäßig auf 25 Reagenzgläser verteilt. In diese wurden jeweils etwa gleich große Blätter von *Digitalis lanata* hineingestellt, so daß sie ca. 3 cm in die Lösung eintauchten. Nach 14 Tagen wurden die Blätter zerkleinert und der Blattbrei zweimal mit je 250 cm³ Methanol unter 24-stdg. Rühren extrahiert. Die Blätter hatten in dieser Zeit 12% der angebotenen Radioaktivität aus der Lösung aufgenommen.

Zur Entfernung des Chlorophylls wurde die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand in 100 cm³ Wasser aufgenommen. Anschließend extrahierte man

¹ R. TSCHESCHE u. B. BRASSAT, Z. Naturforschg. 20 b, 707 [1965].

² R. TSCHESCHE u. G. LILLENWEISS, Z. Naturforschg. 19 b, 265 [1964].

³ R. TSCHESCHE u. F. KORTE, Angew. Chem. 64, 633 [1952]; 65, 81 [1953]; 66, 32 [1954]; R. TSCHESCHE, Fortschr. Chem. org. Naturstoffe, XII, 131, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1965.

⁴ Y. S. CHEN u. R. H. HASKINS, Canad. J. Chem. 41, 1647 [1963].

⁵ K. SCHUBERT, G. ROSE, R. TÜMLER u. N. IKWARA, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 339, 293 [1964].

⁶ D. F. JOHNSON, R. D. BENNETT u. E. HEFTMANN, Science [Washington] 140, 198 [1963].

⁷ J. BOCHER u. R. DUPERON, C. R. Séances Soc. Biol. 157, 2268 [1963].

⁸ G. J. ALEXANDER u. E. SCHWENK, J. Amer. chem. Soc. 79, 4554 [1957].

⁹ R. D. BENNETT u. E. HEFTMANN, Photochemistry 4, 577 [1965].

¹⁰ CH. MEYSTRE u. K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 27, 231 [1944].