

Zusammenfassung

Es wird eine toroidförmige magnetische Linse beschrieben, um Elektronenstrahlen zu fokussieren. Wir geben den Grundgedanken des Modells und die Theorie der Konstruktion.

J. I. HORVÁTH

Institute of Physics, Medical Faculty of the University of Debrecen (Hungary), October 10, 1948.

Thoriumtrijodid

Die Elemente der 4. Nebengruppe im periodischen System sind mit Ausnahme des Thoriums auch in niedriger Wertigkeit als vier bekannt. Da die Tendenz zur Bildung von Verbindungen niedriger Wertigkeit in dieser Gruppe beim Titan am ausgeprägtesten zu sein scheint und mit zunehmendem Atomgewicht abnimmt, ist deren Nichtexistenz beim Thorium nicht besonders auffallend, solange dieses Metall eindeutig der 4. Gruppe zugeordnet wird. Nun weisen aber die Eigenschaften der Elemente 93–96 auf die Möglichkeit hin¹, daß beim Element 89, Aktinium, eine den Lanthaniden analoge Gruppe beginnt, deren erstes Element Thorium wäre. Auf Grund dieser Zuordnung in die 3. Gruppe des periodischen Systems ist die Frage des Auftretens niedriger Wertigkeit beim Thorium von erhöhtem Interesse.

Wir haben in diesem Sinne die Umsetzung von Thoriumtetrajodid mit Thoriummetall geprüft und im Vakuum bei 600° den Beginn einer Reaktion des in zitronengelben Blättchen kristallisierenden Thoriumtetrajodids festgestellt, welche durch mehrstündige Umsetzung, am besten durch Temperatursteigerung auf über 800°, vervollständigt wurde. Das erhaltene Produkt kristallisiert in feinen Nadeln von metallisch dunkelgrauer Farbe, ist hygroskopisch und hat die Zusammensetzung ThJ_3 . Es zersetzt sich in Wasser rasch unter Disproportionierung zu vierwertigem Thorium und Thoriummetall, wobei gleichzeitig Wasserstoffentwicklung eintritt. Die letztere röhrt zumindest zum Teil von der Auflösung des Thoriums in dem durch Hydrolyse sauer werdenden Medium her.

In bezug auf sein dunkles metallisches Aussehen und seine Instabilität gegen Wasser schließt sich das ThJ_3 den Verbindungen des dreiwertigen Hafniums und Zirkoniums an. Es steht im Gegensatz zu den Verbindungen des dreiwertigen Zers, die weiß oder schwach gefärbt sind (CeJ_3 = grünlich), was auf den Edelgascharakter der äußeren Elektronenschale (O-Schale) des dreiwertigen Zers hinweist. Von diesem Gesichtspunkt aus widerspricht unser experimentelles Ergebnis der Annahme von SEABORG, daß Thorium das erste Glied von Aktiniden bildet. Eine ausführliche Mitteilung erscheint 1949 in den Monatsheften für Chemie, Wien.

E. HAYEK und TH. REHNER

Chemisches Institut der Universität Innsbruck und Staatsgewerbeschule Salzburg, den 14. Dezember 1948.

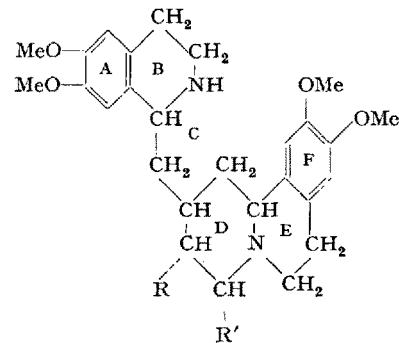
Summary

By thermal decomposition of ThJ_4 with Th we got ThJ_3 in form of metallic looking needles that react with water to ThO_2 and Th. This behaviour seems to contradict to the hypothesis of the beginning of an actinide group with thorium.

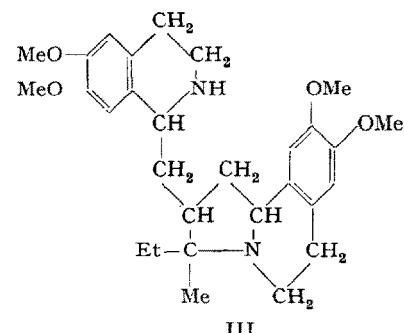
¹ G. T. SEABORG, Chem. Eng. News 23, 2190 (1945).

The Constitution of Emetine

The results of the degradation of emetine by SPÄTH and PAILER¹ lead to two equally possible structures (I) and (II) for the alkaloid; the much less likely alternative (III), in which ring D is five-membered, also requires consideration. ROBINSON² has pointed out that structure (I) is satisfactory on biogenetic grounds; structures (II) and (III), on the other hand, cannot be readily reconciled with theories of biogenesis.



I, R = Et, R' = H. II, R = R' = Me



III

C-Methyl determinations, although probably consistent with (I), do not entirely exclude (II) or (III), for we obtained 0.97 M of acetic acid, while KARRER, EUGSTER, and RÜTTNER³ obtained 1.1 M. We have therefore sought further evidence which would differentiate between these structures. Independently of SPÄTH and PAILER, we also have studied the Hofmann degradation of emetine⁴, and in continuation of this work we have obtained a nitrogen-free, singly unsaturated substance which yields formaldehyde (33% as dimedone derivative) on ozonolysis, together with a ketone (not an aldehyde) which has not yet been fully characterized. The nitrogen-free product therefore possesses structure (IV), which is derived from (I), or less likely from (III), and the structure (II) for emetine is excluded. Further experiments with a view to determining the size of ring D are in progress.

One problem which remains to be considered is the formulation of the rubremetinium salts on the basis of (I). KARRER, EUGSTER, and RÜTTNER⁵ consider that

¹ E. SPÄTH and M. PAILER, Mh. Chemie 78, 348 (1948). – M. PAILER, *ibid.* 79, 127 (1948).

² Sir R. ROBINSON, Nature 162, 524 (1948).

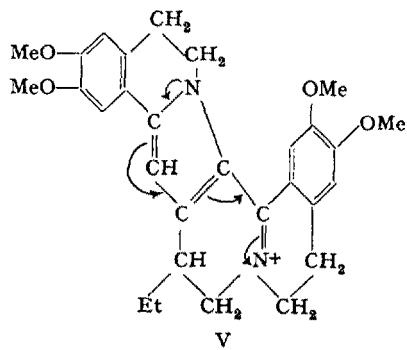
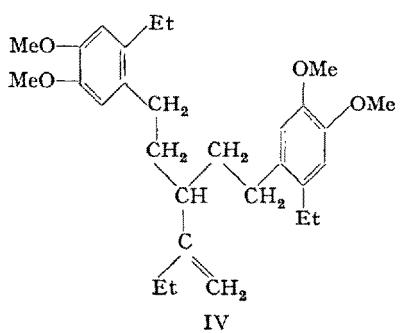
³ P. KARRER, C. H. EUGSTER, and O. RÜTTNER, Helv. chim. acta 31, 1219 (1948).

⁴ A. R. BATTERSBY and H. T. OPENSHAW, J. Chem. Soc., in the press.

⁵ P. KARRER, C. H. EUGSTER, and O. RÜTTNER, Helv. chim. acta 31, 1219 (1948).

oxidation of emetine to rubremetine (dehydroemetine) involves merely the aromatization of rings B and E. We find this theory unacceptable because it fails to account satisfactorily for (a) the lack of basicity of the non-quaternary nitrogen atom, (b) the deep orange-red colour of the salts, (c) the non-identity of rubremetine and the similar oxidation product of emetamine (in which ring B is already aromatic¹) and (d) the catalytic hydrogenation of rubremetine to a dihydro-derivative which is rapidly re-oxidized by air². Moreover, although emetine is smoothly oxidized to rubremetine by mercuric acetate², this reagent is incapable of dehydrogenating 1-n-butyl-3:4-dihydro-isoquinoline under similar conditions.

For these and other reasons, we propose structure (V) as a possible structure for rubremetine. This is a resonance hybrid structure similar to that of a cyanine dye, in which the positive charge is shared between the two nitrogen atoms. In our view, it is capable of explaining all the experimental facts discussed above.



KARRER's proposals were based on the reduction of rubremetine by zinc dust to a tetrahydro derivative, which was resistant to catalytic hydrogenation. He suggested that this substance was a stereoisomer of emetamine. On the basis of our proposed rubremetine structure (V), it seemed possible that the resistance of the tetrahydro derivative to further reduction could be due to the presence of an intact pyrrole nucleus (ring C). Accordingly, we have repeated the reduction of rubremetine with zinc dust, and have found that the crude product gives a red pine-shaving reaction and an intense green-blue colour with Ehrlich's reagent. The presence of a five-membered nitrogenous ring in rub-

remetine is thus confirmed, and strong support is given to the structure (V).

A. R. BATTERSBY, H. T. OPENSHAW, and H. C. S. WOOD,
United College, University of St. Andrews, Scotland,
December 18, 1948.

Zusammenfassung

Nach SPÄTH und PAILER gibt es drei mögliche Strukturformeln (I–III) für Emetin. Von diesen wurde (II) durch Ozonolyse des Hoffmannschen Degradationsproduktes (IV) ausgeschlossen. Auf der Grundlage von (I) wird eine neue Strukturformel des Cyanintyps für die Rubremetiniumsalze vorgeschlagen (V). Diese erscheint dadurch gestützt, daß deren Reduktionsprodukt einen Pyrrolkern enthält.

Das sexuelle Mosaik diploider Intersexe aus der Kreuzung

Solenobia triquetrella × *S. fumosella*
(Lepidoptera, Psychidae)

Die Analyse des sexuellen Mosaiks triploider Intersexe von *Solenobia triquetrella* führte uns zu Resultaten, die mit GOLDSCHMIDTS Zeitgesetz der Intersexualität nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. Unsere Intersexe gingen aus der Kreuzung tetraploid parthenogenetischer Weibchen × Männchen von solchen *Triquetrella*-Rassen hervor, die sich noch bisexuell vermehren. Die Frage drängte sich auf: Stimmen unsere Befunde vielleicht deshalb nicht mit den Ergebnissen an *Lymantria* überein, weil wir triploide Intersexe vor uns hatten, GOLDSCHMIDT dagegen diploide? Zur Entscheidung dieser Frage mußten wir danach trachten, auch an *Solenobia* diploide Intersexe zu beschaffen. Das Ziel wurde durch Kreuzung zweier Arten erreicht. Aus der Kreuzung *Solenobia triquetrella* ♀ × *S. fumosella* ♂ entstand eine normale *F*₁-Generation. Aus der reziproken Kreuzung dagegen gingen normale Männchen und intersexe Weibchen hervor. Diese Resultate stehen in Parallele zu den Grundversuchen GOLDSCHMIDTS an *Lymantria*. Kreuzt man Weibchen einer starken Rasse mit Männchen einer schwachen Rasse, so entsteht eine normale *F*₁; die reziproke Kreuzung dagegen ergibt in *F*₁ normale Männchen und intersexe Weibchen.

Triquetrella muß also die starke Rasse sein mit starker Valenz der Geschlechtsfaktoren, *fumosella* ist die schwache Rasse.

So weit stimmen unsere Ergebnisse an *Solenobia* mit denjenigen an *Lymantria* überein. In jeder andern Hinsicht dagegen weichen sie ab. Unsere wesentlichsten Befunde können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Artkreuzung lieferte innerhalb einer Geschwisterschaft eine ganze Stufenleiter von Intersexen, genau dem entsprechend, was wir aus der Rassenkreuzung tetraploid parthenogenetischer Weibchen × Männchen erhielten.
2. Die diploiden Intersexe aus der Artkreuzung zeigen dasselbe sexuelle Mosaik wie die früher analysierten triploiden Intersexe.
3. Ist ein Tier in einem Merkmal intersex, so ist es in allen andern Organen durchschnittlich in demselben Grad intersex.
4. Zwischen den einzelnen Organen können aber starke Abweichungen im Grade der Intersexualität vor-

¹ P. KARRER, C. H. EUGSTER, and O. RÜTTNER, *Helv. chim. acta* 31, 1219 (1948). – W. H. BRINDLEY and F. L. PYMAN, *J. Chem. Soc.* 1067 (1927).

² A. R. BATTERSBY and H. T. OPENSHAW, *J. Chem. Soc.*, in the press.