

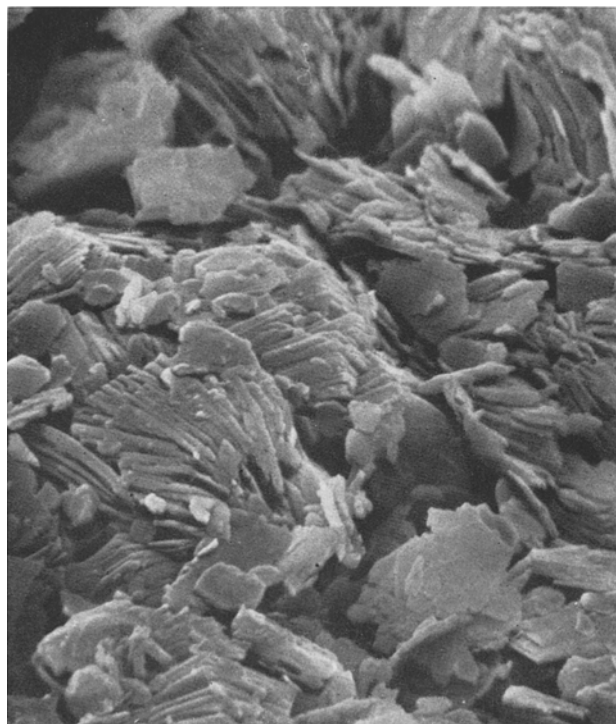


Fig. 1. Weißmalschicht einer attischen Lekythos: blättchenförmige, z.T. paketartig gepackte Kaolinitkristalle, die durch Einbrennen der Schicht pseudomorphisiert sind (Rasterelektronenmikroskop, 1 cm = 2 μ m)

(zwischen 100–200 μ m). Nach dem Habitus zu urteilen, ist ein kaolinitischer Ton verwendet worden, was mit bereits geäußerten Vorstellungen übereinstimmt [7, 8]. Der Kaliumgehalt spricht dafür, daß Pottasche zur Peptisierung des Tones und zur Ansinterung und Verfestigung des Blättchenaggregates zu Hilfe genommen wurde. Die Struktur des Kaolinites ist durch Einbrennen der Malschicht zerstört worden, die Teilchen sind also Pseudomorphosen. Auf einem Scherben erwies sich das Material, abgesehen von einem Quarzanteil, als röntgenamorph, was für die Bildung einer Metakaolinit-Phase spricht. Deren Entstehung ist mit einer Brenntemperatur von ca. 850 °C vereinbar, die für die schwarze Glanztonschicht geschätzt wird [4, 6]. Auf dem anderen Scherben war eine Mullit-ähnliche Phase nachweisbar, die Brenntemperatur hätte danach hier — zum mindesten lokal — höher gelegen. Auffällig ist ein Gehalt an Gips, der in der Größenordnung $\leq 10\%$ des Tonminerals liegt. Wir halten ihn für sekundär, d.h. durch Staubablagerung oder Berieselung mit gipshaltigen Wässern entstanden; denn auch im Scherben konnte Schwefel nachgewiesen werden.

Eine Überraschung ergab die Untersuchung der Rotmalerei. Während sie auf dem einen Scherben aus α -Fe₂O₃ besteht, ist sie auf dem anderen aus *elementarem Kupfer*. Der unterschiedliche Phasenbestand der Rotmalerei tut sich in verschiedenartiger Tönung der Farben kund. Sie hebt sich im Bruch zwar scharf gegen die weiße Malschicht ab, der sie aufliegt, ist aber offenbar so fein in Kaolinit dispergiert, daß sie als selbständige Phase morphologisch nicht mit Sicherheit nachweisbar ist. Die Gegenwart von Kupfer ist jedoch durch Röntgenmikroanalyse und Debye-Scherrer-Diagramm sichergestellt. Die griechischen Töpfer bedienten sich also zur Bemalung der Lekythoi verschiedener Techniken. Kupferverbindungen, z.B. Malachit, die hier wahrscheinlich thermisch zu Kupfer reduziert wurden, waren ihnen aus den Minen von Laurion bekannt.

Wir danken den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Unterstützung der Untersuchungen.

Eingegangen am 3. März 1972

[1] Holm, R.: Angew. Chem. **83**, 632 (1971). — [2] Noll, W., Holm, R., Born, L.: Naturwissenschaften **58**, 615 (1971). — [3] Schumann, Th.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. **23**, 408 (1942). —

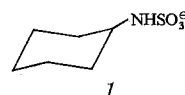
[4] Hofmann, U.: Naturwissenschaften **53**, 218 (1966); Angew. Chem. **74**, 397 (1962). — [5] Oberlies, F.: Naturwissenschaften **55**, 277 (1968); Ber. Dtsch. Keram. Ges. **39**, 19 (1962). — [6] Winter, A.: Techn. Beitr. Archäol., I. Röm. German. Zentralmuseum Mainz (1959). — [7] Hofmann, U., Theisen, R., Yetmen, Y.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. **43**, 607 (1966). — [8] Noble, J. V.: The Techniques of Painted Attic Pottery, p. 62. London: Faber and Faber 1966.

Thiacyclohexylsulfaminsaures Natrium, ein neuer Süßstoff

B. Unterhalt und L. Böschmeyer

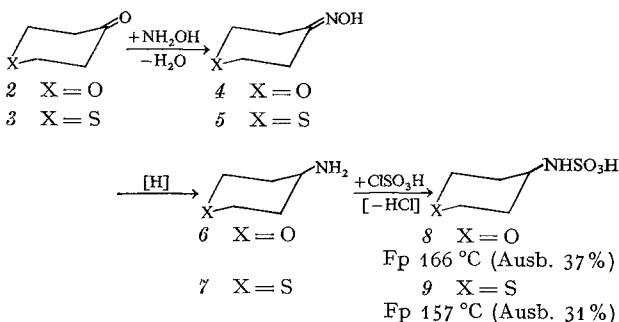
Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

1937 entdeckten Audrieth und Sveda zufällig den Süßstoffcharakter der Cyclohexylsulfaminsäure und ihrer Salze **1**, der



„Cyclamate“ [1]. 1950 brachten die Abbott Lab. das Natriumsalz unter der Bezeichnung „Sucaryl“ in den Handel.

Seit kurzem beschäftigen wir uns mit Struktur-Wirkungsbeziehungen bei Süßungsmitteln aus der Reihe der Cycloalkylsulfaminsäuren und der ungesättigten Aldoxime [2, 3]. Als Arbeitshypothese dient u.a. das Prinzip der Bioisosterie, z.B. der Ersatz einer CH₂-Gruppe in **1** durch ein Heteroatom. Wir synthetisierten nach bekannten Methoden die Ketone **2** und **3** [4, 5], überführten diese mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung in die zugehörigen Oxime **4** und **5** und gewannen durch Reduktion mit metallischem Natrium in Äthanol die Amine **6** und **7** [6–8]. Die Behandlung mit frisch destillierter Chlorsulfonsäure lieferte die Produkte **8** und **9**, die entweder direkt als Natriumsalze anfielen oder nach Anwendung eines stark sauren Kationenaustauschers über die freien Säuren gezielt in Natriumsalze umgewandelt wurden [2].



Während das Natriumsalz von **8** keinen süßen Geschmack aufweist, findet man bei **9** in 0,2proz. wäßriger Lösung einen Süßungsgrad von etwa 8. Die Substanz ist damit zwar weniger süß als Na-Cyclamat **1**, könnte aber bei günstigem Verlauf der pharmakologischen und toxikologischen Prüfung interessant werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

Eingegangen am 24. März 1972

[1] Audrieth, L. F., Sveda, M.: J. org. Chemistry **9**, 89 (1944). — [2] Unterhalt, B., Böschmeyer, L.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **145**, 93 (1971). — [3] Unterhalt, B., Böschmeyer, L.: ibid. **147**, 153 (1971). — [4] Owen, G. R., Reese, C. B.: J. chem. Soc. (C) **1970**, 2401. — [5] Barkenbus, C., Midkiff, V. C., Newman, R. M.: J. org. Chemistry **16**, 232 (1951). — [6] Prelog, V., Cerkovnikov, E., Ustricev, G.: Liebigs Ann. Chem. **535**, 37 (1938); Taniyama, H., Yasui, B.: Yakugaku Zasshi **81**, 1493 (1961) [C. A. **56**, 10069 (1962)]. — [7] Barkenbus, C., Wuellner, J. A.: J. Amer. chem. Soc. **77**, 3866 (1955). — [8] Herbrandson, H. F., Wood, R. H.: J. med. Chem. **12**, 617 (1969).