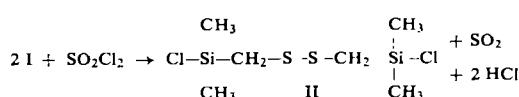
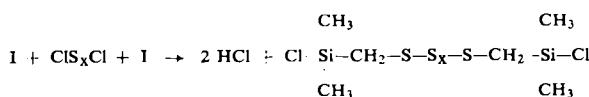


ein sehr reaktionsfähiges organofunktionelles Chlorsilan.

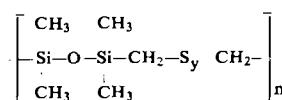
Es wird von Sulfurylchlorid nach



zum Disulfid (II) oxydiert; die Kondensation mit Chlor-sulfanen liefert die höheren Sulfanderivate.



II und seine höheren Homologen sind farblose (bei höherem Schwefelgehalt gelbe) Flüssigkeiten, von denen nur II unzersetzt destillierbar ist ($K_{p1} = 140^\circ\text{C}$). Wegen der Reaktionsfähigkeit der Silicium-Halogen-Bindung können die neuen Sulfanderivate mit vielen Reaktionspartnern umgesetzt werden. So führt die Hydrolyse zu über Disiloxanbrücken verknüpften Schwefelketten definierter Zusammensetzung



Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 365]

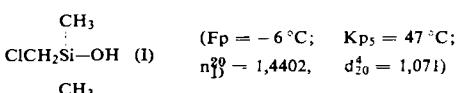
[1] M. Schmidt u. M. Wieber, Inorg. Chem., im Druck.

Kondensationsreaktionen mit monochloriertem Trimethylsilanol

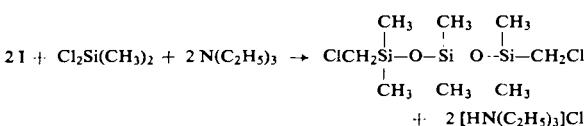
Von Dr. M. Wieber und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

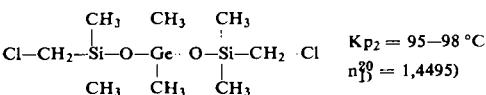
Gemische von Chlormethyl-methylpolysiloxanen wurden durch Äquilibrierung ringförmiger Dimethylpolysiloxane mit Chlormethyl-dimethylchlorsilan bereits dargestellt [1]. Die Synthese von Chlormethyldimethylsilanol (I)



durch Hydrolyse aus dem kürzlich dargestellten 1.3-Bischlormethyl-tetramethydisilazan [2] ermöglichte uns die präparative Darstellung definierter Glieder dieser Reihe in praktisch quantitativen Ausbeuten. So reagiert I mit Dimethyldichlorsilan in Äther bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Triäthylamin unter Bildung von 1.5-Bischlormethyl-hexamethyltrisiloxan ($K_{p10} = 109^\circ\text{C}$, $n_{D}^{20} = 1,4304$, $d_{20}^4 = 1,023$). Chlorsiloxane bilden entsprechend höhere Homologe.



Ebenso reagiert I mit Dimethyldichlorgerman zum Germanosiloxan.



Verwendung von Dimethyl-dichlorstannan führt nicht zum entspr. Stannosiloxan, sondern zur Kondensation von I zum 1.3-Bischlormethyl-tetramethydisiloxan.

Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 366]

[1] J. L. Speier, J. Amer. chem. Soc. 71, 273 (1949).

[2] M. Schmidt u. M. Wieber, Inorg. Chem., im Druck.

Fluorierung von Xenon

Von Prof. Dr. R. Hoppe, Dr. W. Dähne, Dr. H. Mattauch und Dipl.-Chem. K. M. Rödder

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/W.

H. H. Claassen und Mitarbeitern ist die Darstellung von XeF_4 gelungen, indem sie ein Gemisch von Xenon und Fluor auf 400°C erhitzten [1]. Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit ebenfalls mit der Fluorierung von Xenon und haben ein Xenonfluorid erhalten, das von dem der amerikanischen Autoren verschieden ist. Obwohl unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, teilen wir unsere Ergebnisse kurz mit.

Bomben-Xenon („nachgereinigt“, 99,9 % Xe; Rest Kr: < 0,1%; N₂: < 0,01%; O₂: < 0,001%; der Firma Linde) wurde mit sorgfältig gereinigtem, elektrolytisch dargestelltem Fluor in einem abgeschlossenen Quarzgefäß annähernd im Volumen-Verhältnis Xe:F₂ = 1:2 vermischt und bei Zimmertemperatur den Entladungen eines Funkeninduktors ausgesetzt. Die Elektroden befanden sich in angeschmolzenen Quarzfingern, die in das Gefäß ragten. Schon nach kurzer Zeit fand eine Druckabnahme statt, die im Verlaufe mehrerer (bis zu 10) Stunden einer Volumenabnahme bis zu 50 % der eingesetzten Gasmenge entsprach. Gleichzeitig schied sich auf einem durch Trockeneis/Methanol gekühltem Finger ein farbloses, kristallines Kondensat ab. Die bisherigen Analysendaten zeigen, daß die Bruttozusammensetzung dieses stark „fluoraktiv“ an der Luft eigentlich dumpf und übelkeitsregend riechenden Primärkondensats etwa der Formel XeF_2 entspricht.

Beim Aufstauen unter Vakuum sublimiert dieses Kondensat bei etwa 0°C ab. Hierbei findet offensichtlich eine partielle Zersetzung statt, denn nachträglich kann man nur einen kleineren Teil wieder mit Trockeneis/Methanol kondensieren; ferner wurde elementares Xenon nachgewiesen.

Kühlt man aber während des Auftauens des Primärkondensates den Boden des Reaktionsgefäßes mit Trockeneis, so scheiden sich auf dem zwischendurch blank gewordenen Kühlfinger, dessen Temperatur nun etwa -10°C beträgt, millimetergroße, prachtvoll ausgebildete, glasklare Einkristalle ab, die nach den bisher vorliegenden Erfahrungen bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wesentlich beständiger sind als die des Primärkondensates. Offenbar ist das zunächst gebildete „ XeF_2 “ instabil und disproportioniert in Xe und eine fluor-reichere Verbindung, vermutlich XeF_4 . Die weitere Untersuchung ist im Gange.

Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 361]

[1] Chem. and Eng. News vom 1. Okt. 1962, S. 39; vgl. auch J. Amer. chem. Soc. 84, 3593 (1962).

Redoxharze auf der Basis von Vinyl-anthrachinonen-(9.10)

Von Prof. Dr. G. Manecke und Dipl.-Chem. W. Storck

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Es gelang uns, durch thermische Kopolymerisation von 2-Vinyl-anthrachinon (I) mit Styrol und Divinylbenzol als Vernetzer in Dimethylsulfoxid bei praktisch quantitativem Umsatz vernetzte Polymere zu gewinnen, die nach der Sulfochlorierung mit anschließender Verseifung unlösliche, in Wasser begrenzt quellbare Redoxharze darstellen. (I) wurde hierfür durch Pyrolyse von 2-[α -Acetoxyäthyl]-anthrachinon erhalten [1]; es ist jedoch auch auf anderem Wege zugänglich [2,3]. Hierbei erlaubt es das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid, das Monomerenverhältnis in weiten Grenzen zu variieren. Ein Zusatz von n-Butylacetat ergibt Polymere mit sog. Schwammstruktur. Das 2-Vinyl-anthrachinon kann durch 1-Vinylanthrachinon [4] ersetzt werden, jedoch kopoly-

merisiert letzteres relativ schlecht, so daß die erreichbaren Redoxkapazitäten wesentlich tiefer liegen. Diese neuen Redoxharze sind im ganzen pH-Bereich stabil und besitzen ein sehr niedriges Redoxpotential. Sie lassen sich im alkalischen Medium leicht mit Natriumdithionit oder Natriumborhydrid reduzieren. Die Oxydation ist mit Stoffen möglich, deren Redoxpotential < 0,7 V ist. Stärkere Oxydationsmittel in üblichen analytischen Konzentrationen greifen die Harze bei längerer Einwirkung langsam an. Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften der Harze, nach 4 Redoxzyklen.

Nr.	Molverhältnis von I zur Summe der Komonomeren	Mol-% Vernetzer	Austauschkapazität [*] (mÄq/g)	Redoxkapazität [**] (mÄq/g)
1	1:10 (Schwamm)	12,5	4,375	1,24
2	1:10	12,5	4,491	1,00
3	1:3	6,0	3,563	2,57
4	1:2	6,0	3,080	3,23
5	1:1	8,0	2,021	4,75
6	1:1	6,0	2,042	4,33
7	1:1	4,0	2,084	4,13

[*] Neutralsalzspaltung der oxydierten Form, mit 2n KCl-Lösung bestimmt.

[**] Oxydativ mit 0,05 m Fe³⁺ in 2n H₂SO₄ bestimmt [5].

Die Harze Nr. 1 und 2 besitzen übereinstimmend ein Redoxnormalpotential von E₀ = +175 ± 1 mV, wobei die Titration in 0,1 n Schwefelsäure oxydativ mit Ce⁴⁺ in Gegenwart von 1% Anthrachinon-2-sulfinsäure durchgeführt wurde; die Indexpotentiale betragen 14 mV. Die Titrationskurve entspricht der für ein reversibles, bivalentes Redoxsystem.

Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 362]

- [1] G. Manecke u. W. Storck, Chem. Ber. 94, 3239 (1961).
- [2] A. Etienne et al., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 249, 708 (1959).
- [3] M. Fernandez-Refojo et al., J. organ. Chemistry 25, 416 (1960).
- [4] L. W. Butz, E. W. J. Butz u. A. M. Gaddis, J. org. Chemistry 5, 171 (1940).
- [5] G. Manecke, Z. Elektrochem. 57, 189 (1953).

Peptidsynthese aus den Estern unter Imidazol-Katalyse

Über Peptidsynthesen, XXVI [*]

Von Prof. Dr. Th. Wieland und Dipl.-Chem. K. Vogler

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Von der Verwendung von Aminosäurealkylester als Acylierungskomponenten bei Peptidsynthesen [1] ist man wegen ihrer relativen Reaktionsfähigkeit wieder abgekommen. Imidazol, das die Hydrolyse von Phenylestern stark katalysiert, besonders wenn im aromatischen Ring elektronenanziehende Gruppen vorhanden sind [2,3], zeigt an Alkylestern nur dann eine ähnliche Wirkung, wenn diese von einer starken Säure abgeleitet sind [4,5].

Nach einer Beobachtung der sehr leichten Imidazolyse von α-Hydroxy-γ-lactonen durch Dipl.-Chem. W. Löwe untersuchten wir den Einfluß von Imidazol auf die Aminolyse von Carbobenzoxy-D,L-alaninmethylester (I) durch Glyciderivate und fanden, daß beim 2-4-stdg. Erhitzen der Komponenten in der Imidazolschmelze (80 °C) gute Ausbeuten an Peptiden erzielt werden.

I gab unter Rühren mit feingepulvertem Glycin-Na, das in Imidazol schwer löslich ist, nach Aufarbeitung 62% Carbobenzoxyalanylglycin (II). Mit dem gut löslichen Tetraäthylammoniumsalz des Glycins entstanden 74% II und mit Glycin-tert-butylester, dessen Alkylrest nicht aminolysiert wird, 78% des tert. Butylesters von II. Fragen der Racemisierung

bei dieser einfachen Peptidsynthese und ihre Anwendbarkeit auf längere und kompliziertere Peptide werden zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 9. Oktober 1962 [Z 364]

- [*] 25. Mitt. : Th. Wieland u. R. Sarges, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [1] Siehe z. B. in der Zusammenfassung von Th. Wieland, Angew. Chem. 63, 7 (1951).
- [2] M. L. Bender u. B. W. Turnquest, J. Amer. chem. Soc. 79, 1652, 1658 (1957).
- [3] T. C. Bruice u. G. L. Schmir, J. Amer. chem. Soc. 79, 1663 (1957).
- [4] D. M. Brouwer, M. J. van der Vlugt u. E. Havinga, Kon. Akad. Wetenschap. Proc. Ser. B 60, 275 (1957).
- [5] W. P. Jencks u. J. Carriulo, J. Amer. chem. Soc. 83, 1743 (1962).

Einbau von Cystin-Brücken in Kollagen [*]

Von Dr. F. Schade und Prof. Dr.-Ing. H. Zahn

Deutsches Wollforschungsinstitut an der TH Aachen

Zur Einführung von mono- und polyfunktionellen Carbonsäuren in Proteine wie Insulin, Wollkeratin, Seidenfibrin und Kollagen eignen sich allgemein die Nitrophenylester [1]. Es gelang nun, echte Cystin-Brücken in Sehnenkollagen durch Umsetzung mit dem Bis-o-nitrophenylester von Bis-carbobenzoxy cystein einzubauen. Es ließen sich 5,5% bzw. 11 Millimole Disulfidgruppen pro Gramm Kollagen einbauen. Für eine bifunktionelle Umsetzung des Bisnitrophenylesters spricht die Erhöhung der Schrumpfungstemperatur von 64 °C (Blindversuch) auf 69 °C und die klare Beziehung zwischen Schrumpfungstemperatur und Zahl der Disulfid-Bindungen bei Reduktion und Re-oxydation. Reduktion mit Thioglykolsäure spaltet die Disulfidbindungen und erniedrigt die Schrumpfungstemperatur. Re-oxydation mit Luft erhöht den Disulfid-Gehalt und die Schrumpfungstemperatur. Eine irreversible Zerstörung der Disulfid-Gruppen durch Perameisensäure-Oxydation erniedrigt die Schrumpfungstemperatur. Damit wird die Querbrücken-Theorie der Gerbung [2] bestätigt.

Experimentelles: 1 g Sehnenkollagen [3] wurde in einer Lösung von 0,5 g Biscarbobenzoxy-cystein-bis-o-nitrophenylester (dargestellt aus Bis-carbobenzoxy-cystein und o-Nitrophenol mit Dicyclohexylcarbodiimid, Fp = 125–126 °C) in 200 ml Dimethylformamid und 40 ml Wasser bei 20 °C 100 h behandelt. Das Umsetzungsprodukt wurde mit Dimethylformamid gewaschen. Überschüssiger Bis-nitrophenylester und salzartig gebundenes Produkt wurden durch Extraktion mit Äther (60 h) und 1/10 Ammoniak (24 h) bei Zimmertemperatur entfernt. Analyse des Disulfid-Gehaltes nach Zahn und Traumann [4]. Reduktion der Disulfid-Bindungen mit 1 n Thioglykolsäure-Lösung (destilliert) mit Ammoniak auf pH 9,2 eingestellt, bei 20 °C in 4 Stunden. SH-Gruppen-Analyse nach Zahn, Gerthsen und Meichelbeck [5]; Oxydation der Disulfidgruppen mit Perameisensäure nach Thompson [6]; Schrumpfungstemperaturen nach Zahn und Wegerle [7].

Eingegangen am 15. Oktober 1962 [Z 372]

- [*] 6. Mitt. über Kollagen, 5. Mitt. vgl. H. Zahn, F. Growitz u. G. C. von Heyl, Kolloid-Z. 180, 26 (1962).

- [1] F. Schade, Dissertation Aachen 1962: „Untersuchung bifunktioneller Umsetzungen zur Einlagerung und Vernetzung am Kollagen“; H. Zahn u. F. Schade (in Vorbericht); auszugsweise vorgetragen von Kl. Ziegler bei der „Informal Discussion on Fibrous Proteins and Related Peptides“ der Faraday Society am 29. Mai 1962 in Maidenhead, England.
- [2] Vgl. K. H. Gustavson: „The Chemistry and Reactivity of Collagen“; Academic Press Inc. Publishers, New York, 1956; sowie W. Grassmann, Leder 12, 165 (1961).
- [3] Freundlicherweise überlassen von der Fa. C. Freudenberg, Weinheim/Bergstr.
- [4] Melland Textilber. 35, 1069 (1954).
- [5] Melland Textilber. November 1963.
- [6] E. O. P. Thompson, Aust. J. biol. Sci. 12, 282 und 490 (1959).
- [7] Kolloid-Z. 172, 30 (1960).