

Beim (+)-Carvomenten (2) und beim (+)-Limonen (1) tritt der Sauerstoff ausschließlich an der Δ^1 -Doppelbindung ein, nach dem Schema der „indirekt substituierenden Addition in der Allylstellung“, unter Bildung sämtlicher nach diesem Prinzip zu erwartender Hydroperoxyde. Die an der Produktverteilung gezeigte Stereoselektivität der photosensibilisierten O_2 -Übertragung läßt sich nur mit der bevorzugten Ablösung der quasi-axialen Allylwasserstoffatome bei der Hydroperoxydbildung erklären. Das ausschließliche Auftreten der drei trans-Allylalkohole des (+)- Δ^3 -Carens findet seine Erklärung darin, daß sich der zur cis-Allylalkoholsynthese erforderliche Übergangszustand, der sich aus Sensibilisator, Sauerstoff und Olefin bilden muß, infolge der sterischen Hinderung durch den Dimethylcyclopropanring nicht einstellen kann.

Neue Synthesen der Ketenacetale und ihrer Derivate

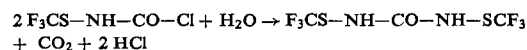
R. Gompper (Vortr.), H. Hiller, R. Kunz und E. Kutter, Stuttgart

Die Oxydation von Keten-mercaptalen mit Perhydrol in Eisessig führt, abhängig von der Art der Substituenten, zu 1.1-Disulfonyl-äthylenen, 1.1-Disulfonyl-äthylenoxyden oder 2.2-Disulfonyl-äthanolen. Die Chlorierung von Keten-mercaptalen liefert Keten-dichloride, deren große Reaktionsfähigkeit Umsetzungen erlaubt, die mit den Keten-mercaptalen z.T. nicht möglich sind. Als Beispiel sei die Umsetzung des β,β -Dichloracrylsäureesters mit Anilin zum β,β -Dianilinoacrylsäureester erwähnt. Bei der Reaktion der Kaliumsalze von Carbonsäureestern (z.B. Methantricarbonsäureester oder Malonester) mit Phosphoroxychlorid (z.T. auch mit $POCl_3/PCl_5$) resultieren 1-Chlor-1-alkoxyäthylene, Keten-dichloride und Ketene.

Umsetzungen des Trifluormethylsulphenyl-isocyanats

A. Haas, Göttingen

Trifluormethylsulphenyl-isocyanat reagiert mit Chlorwasserstoff im Bombenrohr schon bei tiefen Temperaturen zunächst zu $F_3CS-NH-CO-Cl$, das bei $0^\circ C$ schmilzt und sich oberhalb $0^\circ C$ zersetzt. Als Zersetzungsprodukte werden Trifluormethylsulphenylchlorid und ein weißer Körper erhalten, der die Zusammensetzung $F_3CS-(NH-CO)_6-Cl$ hat. Beim Erhitzen im Vakuum wird F_3CS-Cl abgespalten und Cyanursäure gebildet; auch die Hydrolyse führt zur selben Verbindung. Mit Wasser reagiert $F_3CS-NH-CO-Cl$ zu N,N'-Bis-trifluormethylsulphenyl-harnstoff:



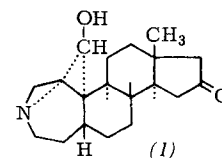
Bei der Umsetzung von F_3CSNCO mit HJ wird Jod ausgeschieden, F_3CSH und ein weißer polymerer Stoff gebildet. Das aus F_3CSNCO und Hexamethyl-disilazan erhaltene $F_3CS-NH-CO-N[Si(CH_3)_3]_2$ hydrolysiert schon an feuchter Luft zu Hexamethyl-disiloxan und $F_3CS-NH-CO-NH-Si(CH_3)_3$. In feuchtem Aceton verläuft die Hydrolyse bis zum $F_3CS-NH-CO-NH_2$.

Cycloneosamandion und O-Acetylsamandarin, zwei Nebenalkaloide aus *Salamandra maculosa*

G. Habermehl (Vortr.) und G. Sommer, Darmstadt

Im Hautdrüsensekret des Feuersalamanders konnten neben den vor einiger Zeit durch Röntgenstrukturuntersuchung aufgeklärten Alkaloiden Samandarin, Samandaron und Samandarin mindestens vier weitere Alkaloide nachgewiesen werden. Die Struktur von zweien wurde nun aufgeklärt. Das eine (Fp = $158^\circ C$) erwies sich nach IR-Spektrum, Verseifung und Vergleich mit dem synthetischen Produkt als O-Acetylsaman-

darin. Bei dem zweiten handelte es sich um das vor längerer Zeit von G. Schöpf und O.W. Müller isolierte Cycloneosamandion. Nach der Rotationsdispersion ist es ein $13\beta,14\alpha$ -16-Ketosteroid. Das kernmagnetische Protonenresonanzspektrum bewies eine C-19-Aldehydgruppe, die allerdings nur in der „offenen“ Form, z.B. im N-Acetyl-cycloneosamandion, frei vorliegt. In der freien Base und ihren Salzen bildet die Aldehydgruppe mit der sekundären Aminogruppe ein Carbinolamin. Durch Röntgenstrukturuntersuchung konnte gezeigt werden, daß dem Cycloneosamandion Konstitution und Konfiguration (1) zukommen.

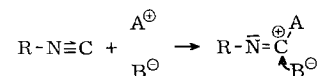


Cycloneosamandion stellt danach das erste natürliche Steroid mit α -ständigem Substituenten an C-10 dar. Die 5β - 10α -Konfiguration an der Verknüpfungsstelle der Ringe A und B konnte weiter durch Vergleich der spiegelbildlichen Rotationsdispersionskurven von N-Methylnesosamandion-jodmethylat, in dem die Aldehydgruppe frei vorliegt, und Corotoxinin ($5\alpha,10\beta$ -) bestätigt werden.

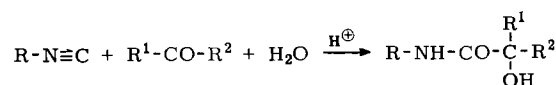
Beitrag zur Isonitril-Chemie

Ilse Hagedorn (Vortr.), U. Eholzer und H. D. Winkelmann, Freiburg/BrsG.

Die Isonitrilgruppe reagiert rasch mit Protonen und, in der carbonsäure-katalysierten Passerini-Reaktion, mit Carboanion-Ionen. Daraus folgte man eine ausgeprägte nucleophile Reaktivität des Isonitril-Kohlenstoffatoms:

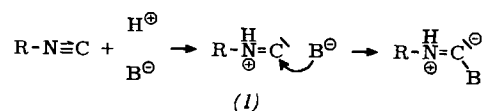


Wir fanden aber in einer von uns variierten Passerini-Reaktion, daß die als extrem säureempfindlich geltenden Isonitrile in Gegenwart sogar molarer Mengen wäßriger Mineralsäure schon bei $0^\circ C$ sehr rasch und in hohen Ausbeuten mit Carbonylverbindungen zu α -Hydroxysäure-amiden reagieren.

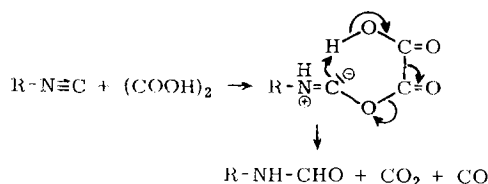


Dieser durch mehrere Beispiele gesicherte Befund schließt eine nucleophile Reaktivität des Isonitril-Kohlenstoffatoms aus, denn in mineralisaurem Medium sollte das Proton als bevorzugter Reaktionspartner der C-C-Verknüpfung im Wege stehen.

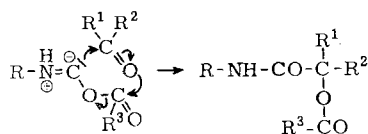
Deshalb wird als Primärschritt aller Isonitrilreaktionen in Gegenwart von Säure eine N-Protonierung postuliert, die über ein Ammoniumcarben (1) zu einem Carbanion führt.



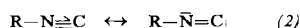
Auf diese Art lassen sich alle in Gegenwart von Säure so rasch ablaufenden Isonitrilreaktionen zwanglos formulieren, z.B. die quantitative Bestimmung der Isonitrilgruppe mit Oxalsäure:



Unter Zugrundelegung einer N-Protonierung stellt sich die klassische Passerini-Reaktion wie folgt dar:



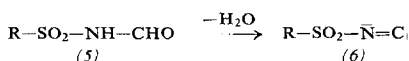
Isonitrilreaktionen im neutralen Medium werden als elektrophile Reaktionen des Carbens (2) betrachtet, in denen



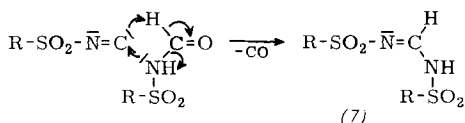
primär das Elektronensextett am Kohlenstoff aufgefüllt wird. Entsprechendes Verhalten fanden wir z. B. beim β -Ketoisonitril (3), das unter milden Bedingungen praktisch quantitativ in (4) übergeht.



Dieser im Grundzustand der Isonitrilgruppe rezessive Carbencharakter sollte durch benachbarte elektronenziehende Gruppen verstärkt werden. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde versucht, N-formylierte Arensulfonamide (5) mit POCl_3 in Pyridin zu Sulfoisonitrilen (6) zu dehydrieren.



Es gelang nicht, unter diesen Bedingungen (6) zu isolieren: (6) reagiert – in Übereinstimmung mit der Hypothese – bereits bei 0°C spontan unter CO-Entwicklung mit Ausgangssubstanz in bis zu 90-proz. Ausbeute zu N,N'-Bis-(arensulfonyl)-formamidinen (7).



Das Valenzwinkel-Problem in der Theorie der Spinvalenz

K. H. Hansen, Frankfurt/M.

Anders als in der Methode der Valenzstrukturen (VB) oder der Methode der Molekülzustände (MO) baut man in der Theorie der Spinvalenz die (Funktionen der) Moleküle aus (Termfunktionen von) „fertigen Atomen“ auf. Man kann unter den Voraussetzungen dieser Theorie und mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln zu ähnlichen Aussagen über die Struktur der Moleküle ML_n gelangen, wie sie Kimball [37] im Rahmen der beiden anderen oben erwähnten Methoden, ebenfalls mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln, gewonnen hat.

Völlige Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kimball ergibt sich bei Konfigurationen ohne d-Elektronen. So ermöglichen die Konfigurationen sp , p^2 , sp^2 , p^3 , sp^3 des Zentralatoms M eine lineare, gewinkelte, trigonal planare, trigonal pyramidale oder tetraedrische Anordnung der n Ligandenatome L.

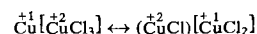
[37] G. Kimball, J. chem. Physics 8, 188 (1940).

Bei Konfigurationen mit d-Elektronen ergeben sich jedoch durchweg Abweichungen von den Aussagen der Theorie der Valenzstrukturen, und zwar alle in Richtung auf höhere Symmetrien. Die Konfigurationen pd^2 und spd , die in der Theorie der Valenzstrukturen eine trigonal pyramidale bzw. unsymmetrisch planare Anordnung der Ligandenatome bedingen, ermöglichen so unter Voraussetzungen, die an anderer Stelle [38] diskutiert werden, bereits trigonal planare Symmetrie. Für die Koordinationszahlen $n > 3$ ergeben sich weitere Abweichungen, die in [38] tabelliert und erklärt werden.

Über ein valenzgemischtes Kupferchlorid

H.-D. Hardt (Vortr.) und M. Eckle, Saarbrücken

Hinweise auf valenzgemischte Kupferchloride ergeben sich u. a. aus der schwarzen Farbe a) von CuCl , welches in Eisessig/Acetylchlorid-Lösung in Kontakt mit Chlorocuprat(II) gestanden hat oder b) von CuCl_2 , welches in Anwesenheit von Chlorocuprat(I) aus Eisessig gefällt wird, und c) der bei Extraktion von $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ -Gemischen mit Eisessig/Acetylchlorid auftretenden Kristalle. (Gef.: $\text{Cu}:\text{Cl} = 2:3$ oder $3:4$.) Eine schwarze Verbindung (1) der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{Cl}_3 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{COOH}$ kristallisiert in monoklinen, stark pleochroitischen Plättchen und ist röntgenographisch vom goldgelben Hemisolvat (2), $\text{CuCl}_2 \cdot 1/2 \text{CH}_3\text{COOH}$, nicht zu unterscheiden. Daher wird eine Einlagerung von CuCl in (2) mit einer Substitution von Cu^{2+} durch Cu^+ gedeutet und die hohe Lichtabsorption und Stabilität durch eine Resonanz



erklärt.

Im Vakuum (10^{-4} Torr) bleibt die schwarze Farbe von (1) bis zur Desorption der Solvat-Essigsäure (bei $> 125^\circ\text{C}$) erhalten. Der gelbe Rückstand besteht aus einem feindispersen Gemenge von CuCl und CuCl_2 ($\approx 1:1$); er reagiert bei Zimmertemperatur mit Eisessig unter Rückbildung von (1) und liefert bei ca. 50 atm. eine tiefschwarze, metallisch glänzende Preßtablette mit bemerkenswerter elektrischer Leitfähigkeit. Aus dem Hemisolvat (2) wird Essigsäure bereits bei ca. 86°C (10^{-4} Torr) desorbiert. Die schwarze Farbe in Preßtablettchen aus Mischungen von CuCl und CuCl_2 scheint darauf hinzuweisen, daß valenzgemischte Kupfer(I,II)-chloride auch solvatfrei existieren können.

Bindung von Farbstoffen an Desoxyribonucleinsäure

M. Liersch und G. Hartmann (Vortr.), Würzburg

Die biologische Wirkung der Desoxyribonucleinsäure (DNS) wird durch Farbstoffe wie Proflavin und Actinomycin blockiert. Diese Substanzen werden in einer noch nicht genau bekannten Weise von der DNS gebunden. Die intakte Helixstruktur soll dafür Voraussetzung sein [39, 40].

Wir fanden, daß durch Erhitzen denaturierte DNS Proflavin und Actinomycin mindestens ebenso gut bindet wie native DNS (Isolierung der Komplexe durch Gelfiltration an Sephadex). Durch Arbeiten bei 4°C und Kontrollversuche wurde ausgeschlossen, daß die denaturierte DNS bei der Gelfiltration wieder in die Helixstruktur übergeht.

Auch die maximale Bindungskapazität der DNS bei einem Farbstoffüberschuß wird durch die Denaturierung nicht beeinträchtigt. Farbstoffkomplexe mit denaturierter DNS unterscheiden sich von solchen mit nativer DNS lediglich durch einen etwas höheren Extinktionskoeffizienten, nicht durch die Lage der Absorptionsbande.

Die Helixstruktur der DNA kann danach keine notwendige Voraussetzung für die Komplexbildung mit Proflavin und Actinomycin sein.

[38] Erscheint demnächst in Theoret. chim. Acta.

[39] L. S. Lerman, J. molecular Biol. 3, 18 (1961).

[40] E. Reich, Science (Washington) 143, 684 (1964).