

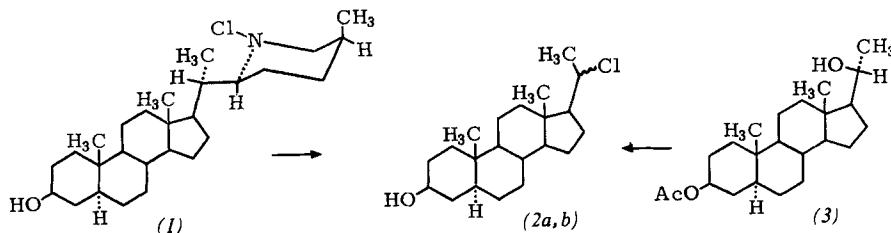
Chemiedozententagung in Potsdam

Die Tagung fand vom 5. bis 8. Juli 1965 statt. Aus den insgesamt 108 Vorträgen bringt der folgende Bericht eine Auswahl.

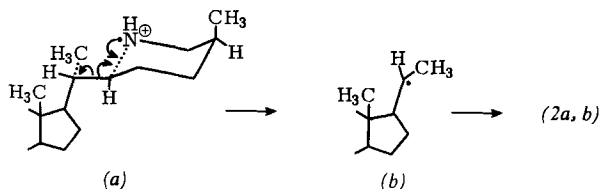
Neue photochemische Reaktionen an stickstoffhaltigen Steroiden

G. Adam und K. Schreiber, Gatersleben

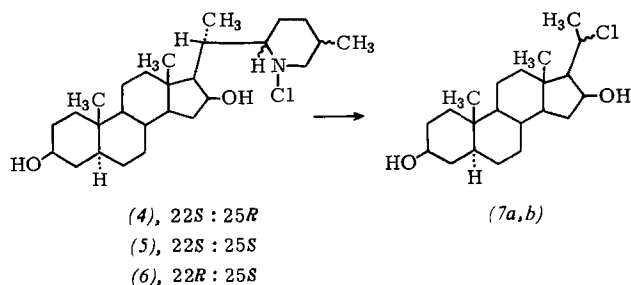
(22*S*:25*S*)-N-Chlor-22,26-imino-5 α -cholestan-3 β -ol (1) liefert im Gegensatz zu den entsprechenden (22*R*:25*S*)- und (22*S*:25*R*)-Stereoisomeren unter den Bedingungen der UV-induzierten Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion kein Solanidanol, sondern fragmentiert bei Bestrahlung in Trifluoressigsäure mit 52 % Ausbeute zu einem nicht trennbaren Gemisch der beiden an C-20 stereoisomeren 20-Chlor-5 α -pregnan-3 β -ole (2*a,b*), die auch aus (20*R*)-3 β -Acetoxy-5 α -pregnan-20-ol (3) synthetisiert wurden.



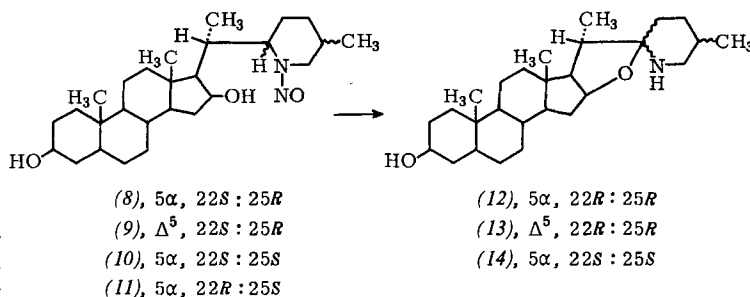
Für diesen neuartigen Fragmentierungstyp wird ein Radikalmechanismus vorgeschlagen, nach dem sich ein photochemisch gebildetes Stickstoff-Radikalion unter C-C-Spaltung über (a) zum Kohlenstoffradikal (b) stabilisiert, das mit einem Chlor-Radikal zu (2*a,b*) rekombiniert.



Bei der Übertragung dieser Photolyse auf die 16 β -hydroxy-substituierten N-Chlor-22,26-iminocholestanole (4)–(6) wird die Fragmentierung in allen Fällen zur Hauptreaktion, wobei stets das gleiche säulenchromatographisch trennbare Gemisch 20-stereoisomerer 20-Chlor-5 α -pregnan-3 β ,16 β -diole (7*a,b*) mit Ausbeuten bis zu 82 % erhalten wird:



Die beschriebene Reaktion eröffnet einen neuen Weg zum Abbau von Spirosolan-Alkaloiden, der in drei Stufen (Reduktion, N-Chlorierung und Fragmentierung) in die Pregnanreihe führt.



Weitere photochemische Untersuchungen mit den N-Nitroso-Verbindungen (8)–(11) zeigten, daß Verbindungen dieses Typs nicht fragmentieren, sondern bei UV-Bestrahlung in äthanolischer Salzsäure zu den entsprechenden Spirosolan-Alkaloiden (12)–(14) cyclisieren.

Wie am Beispiel der Photolyse von (22*S*:25*R*)-N-Nitroso-3 β ,16 β -diacetoxy-22,26-imino-5 α -cholestan gezeigt werden konnte, besteht hierbei die primäre Photoreaktion in der Einführung einer $\Delta^{22(N)}$ -Doppelbindung, der sich im Falle einer frei vorliegenden 16 β -Hydroxygruppe eine spontane und stereospezifische Cyclisierung zum Spirosolan anschließt.

Darstellung und Eigenschaften von Silicium-monoxyd und -monosulfid

H.-H. Emons, Merseburg

Die Darstellung des (SiO)_n erfolgte aus Si und SiO₂ einerseits in bekannter Weise [1] als glasiges Produkt, andererseits durch Kondensation des SiO-Dampfes an einem in die Vakuumapparatur hineinragenden Kühlfinger. SiO wächst am Kühlfinger in faseriger Form auf und verglüht sehr oft selbst in Argon-Atmosphäre ohne Änderung der Zusammensetzung unter starker Aufhellung. In den verglühten Produkten ließen sich röntgenanalytisch keine Disproportionierungsprodukte nachweisen.

(SiS)_n konnte aus Si und SiS₂ oder CS₂ bei 850–1000 °C im Vakuum dargestellt werden. Bei der Reinigung durch Sublimation entsteht eine rote bis rotbraune, glasige Substanz, die beim Mörsern gelb wird, mit Wasser H₂S und mit 5-proz. Natronlauge H₂ bildet. Das unterschiedliche Aussehen des bei metallurgischen Prozessen auftretenden (SiS)_n ist auf verschiedene Teilchengrößen und Verunreinigungen zurückzuführen.

Für das glasige (SiO)_n und (SiS)_n wird eine dreidimensionale, unregelmäßig vernetzte Struktur angenommen (Vernetzung der Si-Atome oder der Gruppierungen von zwei oder mehreren Si-Atomen über die Chalkogenatome durch ein σ -Bindungssystem, das durch die Bildung von partiellen $d_{\pi}p_{\pi}$ -Doppelbindungen verstärkt wird). Für das in einer Richtung spaltbare faserige (SiO)_n wird eine kettenförmige Struktur mit aneinandergereihten Si–Si-Bindungen diskutiert. Die

beim Verglühen beobachtete Aufhellung deutet auf ein Auseinanderbrechen der Ketten hin.

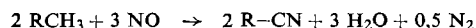
Umsetzungen mit Cl_2 und HCl bestätigen die größere chemische Resistenz des glasigen $(\text{SiO})_n$. Das faserige Produkt ist wesentlich reaktionsfreudiger.

Die früher [1] beschriebene „gelbe Substanz“ besteht aus $(\text{SiO})_n$ und 40–50 % Silicium und Siliciumdioxid.

Darstellung aromatischer Nitrile aus Alkylaromaten und Stickstoffmonoxyd in der Dampfphase

Eberhard Fischer, Rostock

In Gegenwart von Katalysatoren reagieren Alkylaromaten und alkylsubstituierte Heterocyklen mit NO zwischen 650–900 °K zu Nitrilen:



Mit Toluol wurden folgende Katalysatoren untersucht: Ag/Kohle , Pd/Kohle , Pt/Kohle , Re/Kohle , PbSnO_3 , PbTiO_3 . Die Ag -Katalysatoren wurden mit Ti_2O_3 , CaO oder PbO aktiviert. Die besten Umsätze von Toluol zu Benzonitril (30–42 %) werden an 7 % $\text{Ag}/1 \% \text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Kohle}$ und an $\text{PbTiO}_3/1 \% \text{Ti}_2\text{O}_3$ erzielt. Die Ausbeute beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur 90–98 %.

Weiter wurden p-Xylol zu p-Methylbenzonitril und p-tert.-Butyltoluol zu p-tert.-Butylbenzonitril umgesetzt. Im Gegensatz zur Ammoxydation entstehen bei der katalytischen Nitrosierung unter geeigneten Bedingungen selektiv die Mononitrile.

Mit Pt - und Pd -Katalysatoren sowie Ag -Kontakten mit mehr als 9 % Silber erhält man oberhalb 435 °C aus Dialkylaromaten Benzonitril.

Die NO -Konzentration hat einen starken Einfluß: Maximale Ausbeuten werden nur bei einem molaren Verhältnis von $\text{NO}:\text{Toluol} = 1,5$ erreicht. Bei einem molaren Verhältnis von 1,0 betragen die Ausbeuten nur max. 12 %. Bei einem Molverhältnis von 2,0 sinken die Maximalausbeuten auf 16–25 %.

Auch methylsubstituierte Heterocyklen wie 2-Methylthiophen oder 2-Methylfuran lassen sich so in die Nitrile überführen. An Titankontakten wird Methylthiophen bei 730 °K bei einem Umsatz von 20 % mit einer Ausbeute von 85 % in 2-Cyanthiophen umgewandelt.

Optimale Bedingungen für die Dampfphasennitrosierung erreicht man bei Belastungen von 0,157–0,430 h^{-1} flüssigem Edukt und 2,2–4,6 sec Verweilzeit.

Chemische Modifizierung von Proteinen durch Einführung neuer Sulfhydrylgruppen

U. Freimuth und W. Krüger, Dresden

In kristallisiertes β -Lactoglobulin wurden durch Reaktion der freien ϵ -Aminogruppen mit Acetylmercaptobornsteinsäure-anhydrid [2] oder mit N-Acetylhomocystein-thiolacton [3] SH -Gruppen eingeführt. Durch Gelfiltration an Sephadex G-25 lassen sich überschüssiges Reagens und Puffersalze schonender entfernen als durch Dialyse oder Ionenaustauschchromatographie.

Während (Acetylmercaptosuccinyl)- β -lactoglobulin in der Ultrazentrifuge und bei der freien Elektrophorese einheitlich erscheint, läßt sich (N-Acetylhomocysteinyl)- β -lactoglobulin

[1] H.-H. Emons u. H. Boenicke, J. prakt. Chem. 18, 11 (1962).

[2] I. M. Klotz u. R. E. Heiney, J. Amer. chem. Soc. 81, 3802 (1959).

[3] R. Benesch u. R. E. Benesch, Biochim. biophysica Acta 63, 166 (1962).

an Sephadex G-25 in zwei Fraktionen aufteilen, deren eine ein Aggregationsprodukt ist. Versuche mit einem ^{35}S -markierten Reagens bestätigen diesen Befund.

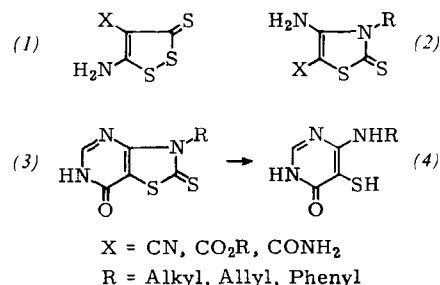
Eine rasche Aggregatbildung tritt beim (Acetylmercaptosuccinyl)- β -lactoglobulin ein, wenn durch Entacetylierung bei $\text{pH} = 10$ bis 11 SH -Gruppen freigesetzt werden.

Um zu prüfen, ob bei der Einführung der Thiolgruppen irreversible Denaturierungsvorgänge stattfanden, wurde versucht, im Hydrolysat des (N-Acetylhomocysteinyl)- β -lactoglobulins Lanthionin nachzuweisen, das durch Disulfidaustausch und nucleophilen Angriff von Sulfhydrylanionen auf Disulfidbrücken des Proteins entstanden sein könnte. Lanthionin ließ sich jedoch nicht nachweisen. Die Lanthionin-Analyse konnte durch Anwendung der Hochspannungselektrophorese wesentlich verbessert werden. Lanthioninsulfoxyd, Cysteinsäure und Homocysteinsäure sowie Methioninsulfon sind bereits nach 1 Std. Laufzeit bei ca. 2000 V in Ameisensäure/Essigsäure-Puffer ($\text{pH} = 1,9$) einwandfrei zu differenzieren.

Reaktion von Schwefelkohlenstoff und Senfölen mit methylenaktiven Nitrilen und Schwefel

K. Gewald, Dresden

Die gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff auf Nitrile, die in α -Stellung eine aktive Methylengruppe besitzen, führt in Gegenwart von Triäthylamin bei Raumtemperatur zu 4-substituierten 5-Amino-1,2-dithiol-3-thionen (1) [1,2]. Ersetzt man dabei den Schwefelkohlenstoff durch Isothiocyanate, so entstehen 3,5-disubstituierte 4-Aminothiazolin-2-thione (2), die man auch erhält, wenn an Stelle des Isothiocyanates das entsprechende prim. Amin und Schwefelkohlenstoff mit Schwefel und dem Nitril umgesetzt werden.



Die gegen starke Basen empfindlichen [2] Verbindungen vom Typ (1) zeigen nur dann „Trithion-Eigenschaften“ (z. B. S-Methylierung), wenn die schwach basische Aminogruppe durch Acylierung blockiert wird. Die säurestabilen, ebenfalls sehr schwach basischen Verbindungen vom Typ (2) werden bei der Einwirkung von starken Basen in die Ausgangsstoffe gespalten. Den Beweis für die Struktur (2) liefert u. a. folgende Reaktion: Aus dem Carbamoylderivat (2), $\text{X} = \text{CONH}_2$, entsteht mit Orthoameisensäureester das Thiazolopyrimidon (3), das sich mit verd. Natronlauge unter Bildung des Mercaptans (4) spalten läßt.

Synthese von Methylen-bis-phosphorverbindungen

H. G. Henning, Berlin

Da für die Darstellung von Methylen-bis-phosphon- oder -phosphinsäureestern Umsetzungen von bifunktionellen Methylenverbindungen mit zwei Äquivalenten einer Phosphorverbindung im „Eintopfverfahren“ praktisch ungeeignet sind,

[1] K. Gewald, Z. Chem. 3, 36 (1963).

[2] Vgl. E. Söderbäck, Acta chim. scand. 17, 362 (1963).