

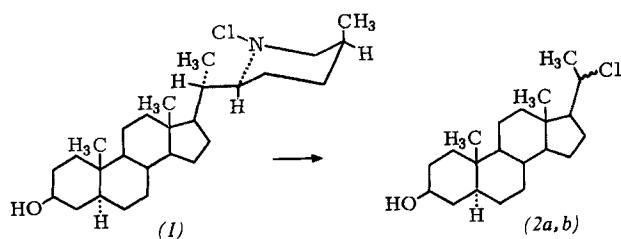
Chemiedozententagung in Potsdam

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

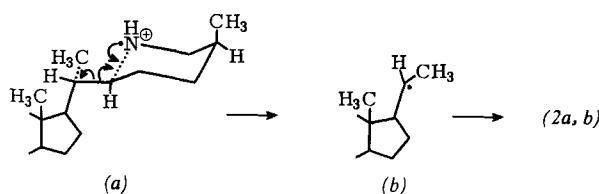
**Neue photochemische Reaktionen an stickstoffhaltigen Steroiden**

G. Adam und K. Schreiber, Gatersleben

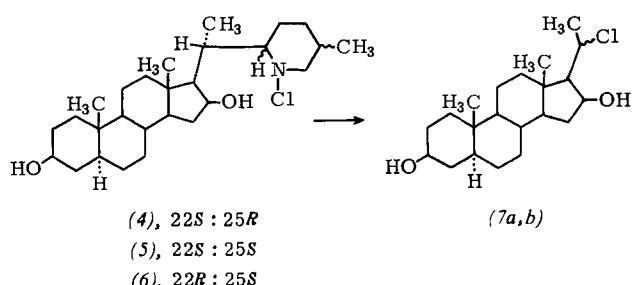
(22S:25S)-N-Chlor-22,26-imino-5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol (1) liefert im Gegensatz zu den entsprechenden (22R:25S)- und (22S:25R)-Stereoisomeren unter den Bedingungen der UV-induzierten Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion kein Solanidanol, sondern fragmentiert bei Bestrahlung in Trifluoressigsäure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



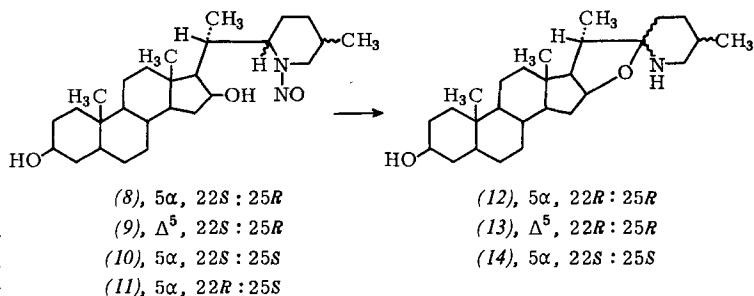
Für diesen neuartigen Fragmentierungstyp wird ein Radikalmechanismus vorgeschlagen, nach dem sich ein photochemisch gebildetes Stickstoff-Radikal unter C-C-Spaltung über (a) zum Kohlenstoffradikal (b) stabilisiert, das mit einem Chlor-Radikal zu (2a,b) rekombiniert.



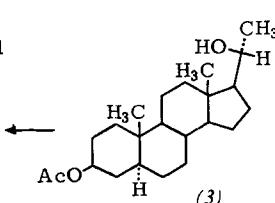
Bei der Übertragung dieser Photolyse auf die 16 $\beta$ -hydroxy-substituierten N-Chlor-22,26-iminocholestanoole (4)–(6) wird die Fragmentierung in allen Fällen zur Hauptreaktion, wobei stets das gleiche säulenchromatographisch trennbare Gemisch 20-stereoisomerer 20-Chlor-5 $\alpha$ -pregnan-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diol (7a,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 (22S:25R)-N-Nitroso-3 $\beta$ ,16 $\beta$ -diacetoxy-22,26-imino-5 $\alpha$ -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 $\beta$ -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  $SiO_2$  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  $SiS_2$  oder  $CS_2$  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  $H_2S$  und mit 5-proz. Natronlauge  $H_2$  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  $\sigma$ -Bindungssystem, das durch die Bildung von partiellen  $d_p\pi\pi$ -Doppelbindungen verstärkt wird). Für das in einer Richtung spaltbare faserige  $(SiO)_n$  wird eine kettenförmige Struktur mit aneinander gereichten Si–Si-Bindungen diskutiert. Die