

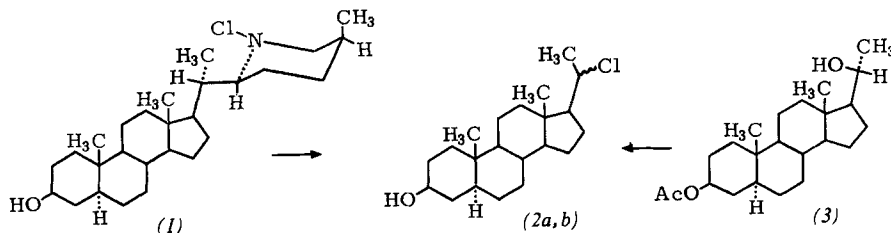
Chemiedozententagung in Potsdam

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

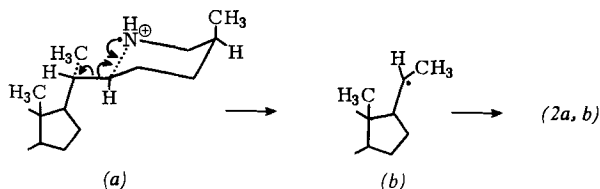
Neue photochemische Reaktionen an stickstoffhaltigen Steroiden

G. Adam und K. Schreiber, Gatersleben

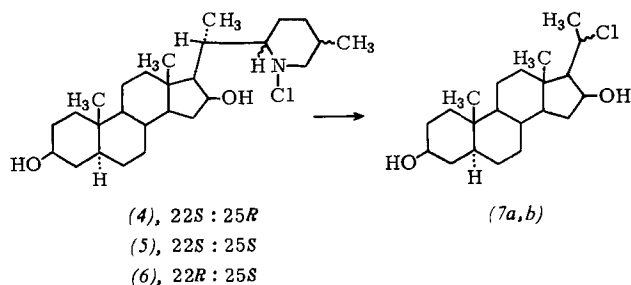
(22*S*:25*S*)-N-Chlor-22,26-imino-5 α -cholestan-3 β -ol (1) liefert im Gegensatz zu den entsprechenden (22*R*:25*S*)- und (22*S*:25*R*)-Stereoisomeren unter den Bedingungen der UV-induzierten Hofmann-Löffler-Freytag-Reaktion kein Solanidanol, sondern fragmentiert bei Bestrahlung in Trifluoressigsäure 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.



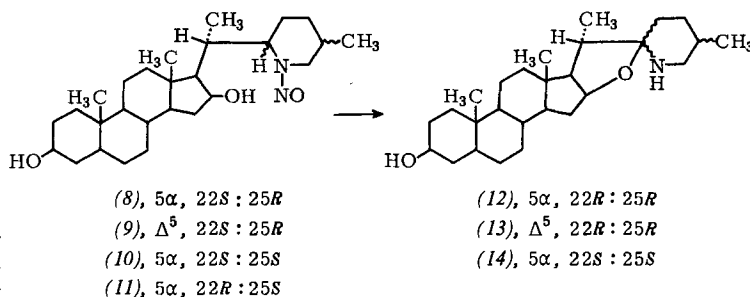
Für diesen neuartigen Fragmentierungstyp wird ein Radikalmechanismus vorgeschlagen, nach dem sich ein photochemisch gebildetes Stickstoff-Radikalion unter C–C-Spaltung über (a) zum Kohlenstoffradikal (b) stabilisiert, das mit einem Chlor-Radikal zu (2*a,b*) rekombiniert.



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