

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

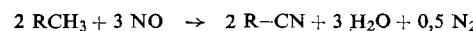
Umsetzungen mit Cl_2 und HCl bestätigen die größere chemische Resistenz des glasigen $(\text{SiO})_n$. Das faserige Produkt ist wesentlich reaktionsfreudiger.

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

Darstellung aromatischer Nitrile aus Alkylaromaten und Stickstoffmonoxyd in der Dampfphase

Eberhard Fischer, Rostock

In Gegenwart von Katalysatoren reagieren Alkylaromaten und alkylsubstituierte Heterocyclen 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 % Ag/1 % Ti_2O_3 /Kohle und an PbTiO_3 /1 % Ti_2O_3 erzielt. Die Ausbeute beträgt in Abhängigkeit von der Temperatur 90–98 %.

Weiter wurden p-Xylool zu p-Methylbenzonitril und p-tert.-Butyltoluol zu p-tert.-Butylbenzonitril umgesetzt. Im Gegensatz zur Ammonoxidation 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 NO: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 Heterocyclen 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 Acetylmercaptobernsteinsäure-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 Ionenaustausch-chromatographie.

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

[1] H.-H. Emmons 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.

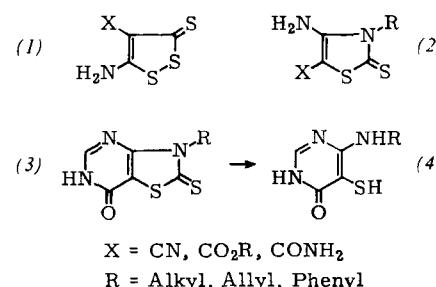
Eine rasche Aggregatbildung tritt beim (Acetylmercaptosuccinyl)- β -lactoglobulin ein, wenn durch Entacetylierung bei pH = 10 bis 11 SH-Gruppen freigesetzt werden.

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 Sulfhydrylgruppen auf Disulfidbrücken des Proteins entstanden sein könnte. Lanthionin ließ sich jedoch nicht nachweisen. Die Lanthionin-Analyse konnte durch Anwendung der Hochspannungselektrophorese wesentlich verbessert werden. Lanthioninsulfoxid, Cysteinsäure und Homocysteinsäure sowie Methioninsulfon sind bereits nach 1 Std. Laufzeit bei ca. 2000 V in Ameisensäure/Essigsäure-Puffer (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), $X=\text{CONH}_2$, 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).

wurde das Verhalten von α -monofunktionellen Methylenphosphon- oder -phosphinsäureestern mit dem Ziel einer ($P-C + P$)-Verknüpfung geprüft. α -Metallierte (Na , Na/K , $MgOC_2H_5$, $MgCl$) Phosphon- oder Phosphinsäureester ließen sich in einigen Fällen acetylieren. Umsetzungen mit Esterchloriden verschiedener Säuren des Phosphors führten dagegen nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Michaelis-Arbusow- oder Michaelis-Becker-Reaktionen von α -Halogenmethyl-phosphon- oder -phosphinsäure-alkylestern mit Verbindungen mit dreibindigem Phosphor führten zu Produkten, die bei nucleophilem Angriff (a) auf das α -C-Atom und (b) auf die Esteralkylgruppe zu erwarten sind. Im Falle der Arbusow-Reaktion von Jodmethyl-äthylphosphinsäure-äthylester mit Äthanphosphonigsäure-diäthylester entstanden zwischen $180-200^\circ C$ im Sinne von (a) 69,9 % Methylen-bis-(äthylphosphinsäure-äthylester) und durch Einwirkung des bei (a) freiwerdenden Äthyljodids sowie gemäß (b) erhebliche Mengen Diäthylphosphinsäure-äthylester. Bei Michaelis-Becker-Reaktionen mit α -Halogenmethyl-alkyl- (oder -aryl-) -phosphinsäuren spielt darüber hinaus die Natur der am Phosphoratom gebundenen Alkyl- oder Arylsubstituenten eine Rolle. Positive Substituenten fördern eine Ablösung des Halogens als Anion im Sinne von (a) und hemmen die Reaktion (b). Negative Substituenten steigern das Alkylierungsvermögen der Ester (Reaktion b) und hemmen Reaktion (a). Äthoxygruppen wirken auf Grund ihres (+M)-Effektes der Positivierung der Nachbargruppen durch die $P=O$ -Gruppe entgegen. Während aromatisch substituierte Verbindungen in keinem Falle in gewünschter Weise reagierten, wurden bei der Umsetzung von Chlormethyl-äthylphosphinsäure-äthylester mit Natriumdiäthylphosphit 60,9 % Äthyl-(O,O-diäthylphosphonyl)-methylphosphinsäure-äthylester erhalten.

Lösungsmitteleinflüsse auf die Stereospezifität der Halogenaddition an cis- und trans-Stilben

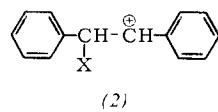
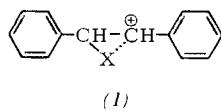
G. Heublein, Jena

Das IR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnis der Diastereomeren bei der Halogenaddition an cis- und trans-Stilben wird als Maß für die Stereospezifität der Reaktion betrachtet.

In unpolaren Lösungsmitteln bildet sich ein Halonium-Ion (1), das durch teilweisen intramolekularen Ladungsausgleich stabilisiert wird. Die Reaktion verläuft daher weitgehend stereospezifisch unter trans-Addition.

In polaren Lösungsmitteln wird die ionische Zwischenstufe als Carbonium-Ion (2) durch Solvatisierung stabilisiert. Damit ist auf der Zwischenstufe eine innere Rotation möglich und das Endprodukt der Addition wird durch die sterisch günstigste Konformation der Zwischenstufe bestimmt. Im vorliegenden Falle ist dies die zur meso-Form führende Konformation mit fernstehenden Phenylringen.

Untersuchungen der Chloraddition mit Dichlorjodbenzol zeigen, daß Chlor (im Gegensatz zu Brom) bereits im unpolaren Lösungsmittel kaum ein Halonium-Ion (1) bilden kann, so daß mit trans- und cis-Stilben bevorzugt meso-Dichlorstilben entsteht.

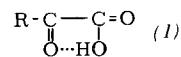


Addiert man JCl an trans-Stilben, so entsteht in unpolaren und polaren Lösungsmitteln ausschließlich erythro-Jodchlorstilben, woraus auf die Bildung eines Jodonium-Ions (1) geschlossen werden kann.

Intramolekulare Säurekatalyse bei der Jodierung von Ketosäuren. Nachweis der Existenz von Protonenchelaten in wässriger Lösung

G. Hübner, Halle

Während die Halogenierung von Ketoverbindungen im allgemeinen durch Säuren katalysiert wird, ist die Geschwindigkeit der Jodierung von α -Ketosäuren von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig [1]. Es lag nahe, eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Carboxygruppe und Carbonylgruppe anzunehmen, zumal Protonenchelate vom Typ (1) in unpolaren Lösungsmitteln und im Gaszustand



nachgewiesen werden konnten [2]. Zur Trennung des induktiven Einflusses der Carboxygruppe von den Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen wurden aromatische Verbindungen untersucht, die in ihrer Struktur den α -Ketosäuren ähneln, deren p-Isomere aber nur eine Fernwirkung der Carboxy- oder Hydroxygruppe auf die Carbonylgruppe zulassen. Die Messungen ergaben, daß bei o-Hydroxyacetophenon, o-Acetophenoncarbonsäure und o-Propiophenoncarbonsäure die Jodierungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration unabhängig ist, während sie bei p-Hydroxyacetophenon und p-Acetophenoncarbonsäure der Säurekonzentration proportional ist. Daraus folgt, daß Protonenchelate auch in wässriger Lösung existieren und den Angriff der Carbonylgruppe durch Protonen blockieren. Wahrscheinlich ist für solche Wechselwirkungen eine bestimmte Acidität der Hydroxygruppe Voraussetzung, denn Phenylacetoin verhält sich wie ein einfaches Keton, obwohl spektroskopisch in unpolaren Lösungsmitteln Protonenchelate nachweisbar sind. Auch einige physiologisch wichtige Verbindungen, z. B. Brenztraubensäure, α -Ketobuttersäure und α -Ketoglutaräsäure, liegen beim Eigen-pH in wässriger Lösung als Protonenchelate vor.

Thiocarbamoylphosphine

K. Issleib und G. Harzfeld, Halle

Das Entstehen der Thiocarbamoylphosphine ist sowohl von der Nucleophilie des eingesetzten prim. oder sek. Phosphins als auch vom induktiven Einfluß der organischen Reste der Isothiocyanate abhängig. Arylsulfide reagieren mit sek. aliphatischen und aromatischen Phosphinen zu Thiocarbamoylphosphinen $R_2P-C(S)-NHR'$. Alkylisothiocyanate hingegen setzen sich nur mit den stärker nucleophilen aliphatischen oder cycloaliphatischen sek. Phosphinen zu den entsprechenden Thiocarbamoylphosphinen um, während das weniger nucleophile Diphenylphosphin lediglich mit Methylisothiocyanat reagiert. Erst die Verwendung der Alkaliphosphide MPR_2 ermöglicht in universeller Weise eine Umsetzung mit verschiedenen substituierten Alkylisothiocyanaten. Bei hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man N-Alkyl-thiocarbamoylphosphine $R_2P-C(S)-NHR'$ mit $R = C_6H_5$, C_6H_{11} , C_2H_5 und $R' = CH_3$, C_2H_5 , $CH_2=CH-CH_2$.

Im Gegensatz zu den N-Aryl-thiocarbamoylphosphinen bilden die N-Alkyl-Derivate bei der Oxydation die P-Oxyde oder mit Schwefel die P-Sulfide $R_2P(S)-C(S)-NHR'$.

Diese Reaktionen lassen einen starken Einfluß der am Stickstoff gebundenen Reste auf die Reaktionsfähigkeit des freien Elektronenpaars des P-Atoms erkennen, während die Reste

[1] A. Schellenberger u. G. Hübner, Chem. Ber. 98, 1938 (1965).

[2] A. Schellenberger u. G. Oehme, Z. physik. Chem. 227, 112 (1964); A. Schellenberger, W. Beer u. G. Oehme, Spectrochim. Acta 21, 1345 (1965).