

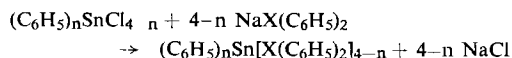
isotyp und in einigen Richtungen stark fehlgeordnet; (3) ist nach Einkristallaufnahmen möglicherweise hexagonal mit $a = 9,23$ und $c = n \times 9,55$ Å, wobei die Größe von n ungewiß ist. Versuche zur Darstellung einer zu (2) analogen Bromverbindung schlugen fehl.

82

Synthese und Eigenschaften einiger neuer Phenylzinn-arsine, -stibine und -bismutine

Herbert Schumann und Max Schmidt, Marburg

Organozinnchloride oder SnCl_4 reagieren mit Natrium-di-phenylarsin, -stibin oder -bismutin in flüssigem Ammoniak



$\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$

$n = 0-4$

zu Phenylzinn-arsinen, -stibinen bzw. -bismutinen, die nach Abdestillieren des Ammoniaks und Aufnehmen in Benzol in Form farbloser Kristalle isoliert werden können.

Aus Lithium-triphenylstannan entstehen mit Phenylchlorarsinen, -stibinen und -bismutinen oder mit AsCl_3 , SbCl_3 und BiCl_3 in Tetrahydrofuran die Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_3\text{X}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{XC}_6\text{H}_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$, die nach Abtrennen von ausgeschiedenem Lithiumchlorid in reiner Form anfallen.

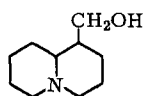
Mit germanium- oder bleiorganischen Ausgangsverbindungen erhält man die analogen Organogermanium- bzw. Organoblei-Derivate. Die meisten der neuen Verbindungen sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden augenblicklich zu Arsinsäureestern bzw. zu polymeren Verbindungen mit $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sb}$ oder $\text{Sn}-\text{O}-\text{Bi}$ -Bindungen oxydiert.

83

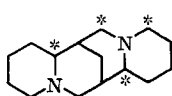
Untersuchungen zur Biosynthese der Lupinenalkaloide

H. R. Schütte, Halle/Saale

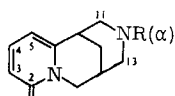
Die Lupinenalkaloide Lupinin (1) und Spartein (2) sowie die sauerstoff-haltigen Abkömmlinge des letzteren entstehen aus zwei bzw. drei Molekülen Lysin über Cadaverin. Cadaverin, das in der Pflanze bisher nicht nachgewiesen werden konnte, ließ sich nach Verfütterung von $[2-^{14}\text{C}]$ -Lysin durch umgekehrte Verdünnungsanalyse in *Lupinus luteus* bestimmen. Die Frage nach der Herkunft des Stickstoffes bei der Biosynthese der Lupinenalkaloide haben wir an *Lupinus luteus* durch Verfütterung von $[2-^{14}\text{C}, ^{15}\text{N}]$ -Lysin zu klären gesucht. Im isolierten Spartein war das Verhältnis von $^{14}\text{C}:^{15}\text{N}$ etwa dreimal so groß wie im verabreichten Lysin. Das ist zu erwarten, wenn man eine symmetrische Zwischenstufe annimmt, zum Beispiel das Cadaverin, bei dem der in Lysin α -ständige Stickstoff gleich verteilt ist, und wenn man berücksichtigt, daß dann 6 radioaktive Kohlenstoffatome [Sterne in Formel (2)] zwei Stickstoffatomen gegenüberstehen. Dieses Ergebnis stützt frühere Resultate, wonach



(1)



(2)



(3), $\text{R} = \text{H}$
(4), $\text{R} = \text{CH}_3$

Lysin über die symmetrische Zwischenstufe des Cadaverins in Spartein eingebaut wird.

$[2-^{14}\text{C}]$ -Lysin und $[1,5-^{14}\text{C}_2]$ -Cadaverin werden von *Cytisus laburnum* in Cytisin (3) eingebaut. Oxydativer Abbau ergab,

daß C-2 etwa 20 % der gesamten Radioaktivität enthielt, während die C-Atome 3, 4 und 5 nicht radioaktiv waren. Entscheidend ist die Radioaktivität im C-Atom 13. Beim Aufbau von (3) aus einer lupinin-ähnlichen Vorstufe sollte dieses C-Atom frei von Radioaktivität sein, während bei der Biosynthese durch Abbau aus dem Spartein (2) dieses C-Atom ebenfalls 20 % der gesamten Radioaktivität besitzen sollte. Durch Oxydation erhielten wir ein Gemisch zweier isomerer Cytisamide, bei denen die C-Atome 11 und 13 zu Carbonylgruppen umgewandelt worden waren. Dieses Gemisch ließ sich trennen. Die Umsetzung mit Phenyllithium und anschließende Oxydation führte zur Eliminierung der Kohlenstoffatome 11 und 13, die beide je 20 % der Radioaktivität des ursprünglichen Alkaloids enthielten.

Auch durch Verfütterung von Spartein konnten wir radioaktiv markiertes Cytisin erhalten. Die Methylgruppe des Methylcytisins (4) ist nach Sparteinfütterung oder nach Cadaverin- und Lysinfütterung frei von Radioaktivität. Sie wird demnach nachträglich durch Methylierung angefügt.

84

IR-spektroskopische Untersuchungen an Hydroxyden

E. Schwarzmann, Göttingen

Bei Hydroxyden ohne Wasserstoffbrücken liegt die OH-Valenzschwingung im Bereich von 3700 bis 3600 cm^{-1} , die OH-Torsionsschwingung zwischen 300 und 500 cm^{-1} . Beim Auftreten von Wasserstoffbrücken nimmt die Wellenzahl der OH-Valenzschwingung mit zunehmender Stärke dieser Bindung, d. h. mit abnehmendem $\text{O}(\text{H})\cdots\text{O}$ -Abstand (Linearität der Brücke vorausgesetzt) ab, die Wellenzahl der OH-Torsionsschwingung dagegen nimmt zu. Eine Multiplizität von OH-Banden im IR-Spektrum ist somit vielfach auf verschiedenen lange Wasserstoffbrücken zurückzuführen.

Aber auch eine Kopplung von OH-Valenz- und OH-Torsionsschwingungen untereinander kann eine Banden-Aufspaltung verursachen. So wird die Aufspaltung der OH-Valenz- und OH-Torsionsschwingungsbanden von partiell deuterierten Hydroxyden mit nur einem OH-Bindungstyp (nur einer Wasserstoffbrückenlänge) mit fortschreitendem Deuterierungsgrad geringer, und vielfach fließen die Banden bei abnehmender Kopplung zu einer einzigen Bande zusammen. Bei einigen Hydroxyden mit sehr kurzen Wasserstoffbrücken [z. B. $\text{InO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$] beobachtet man eine Multiplizität von OH-Valenzschwingungsbanden mit einer Aufspaltung von einigen hundert cm^{-1} , die nicht durch Schwingungskopplung erklärt werden kann, da sie in partiell deuterierten Präparaten erhalten bleibt. Als Ursache kommen hier Resonanzeffekte zwischen benachbarten Schwingungsniveaus in Frage, wie sie bei einer Tunnelbewegung des Protons in einem Potential mit Doppelminimum und einer Wechselwirkung zwischen OH-Valenzschwingungen und ersten Obertönen der OH-Torsionsschwingungen vorliegen.

85

Ein stabiles Ninhydrinreagens für die automatische Aminosäurenbestimmung

E. Schwerdtfeger, Geisenheim/Rheingau

Bei der automatischen Aminosäurenbestimmung nach Spackman et al. [1] bereitet das Ninhydrinreagens infolge seiner Sauerstoff- und Lichtempfindlichkeit Schwierigkeiten. Diese lassen sich umgehen, wenn die partielle Reduktion des Ninhydrins erst unmittelbar vor der Farbreaktion mit den Aminosäuren durch Reduktionsmittel erfolgt, die dem Elutionspuffer zugesetzt wurden. Das hierfür zunächst benutzte KCN wird in der Kationenaustauschersäule teilweise zurückgehalten,

[1] D. H. Spackman, W. H. Stein u. S. Moore, *Analytic. Chem.* 30, 1190 (1958).

so daß die Farbausbeuten der zuerst aus der Säule austretenden Aminosäuren mitunter zu gering sind. Dies läßt sich vermeiden, wenn an Stelle von Kaliumcyanid Ascorbinsäure verwendet wird. Die Farbausbeuten bei der Reaktion mit Aminosäuren sind konstant und entsprechen denen, die mit dem von *Spackman* et al. [1] angegebenen Reagens erhalten wurden. Die optimale Ascorbinsäure-Konzentration der Elutionspuffer beträgt 0,01 bis 0,02 %. Das Ninhydrinreagens besteht aus einer 2-proz. Ninhydrinlösung in einem Gemisch von 37,5 % Äthylglykol, 25,0 % 4 M Acetatpuffer (pH = 5,5) und 37,5 % Wasser. Es ist gegen Luftsauerstoff und diffuses Tageslicht unempfindlich und bildet in den Schlauchleitungen keine schwerlöslichen Ablagerungen.

86

Neue Reaktionen mit Trichlormethansulfenylchlorid

A. Senning, Aarhus (Dänemark)

Aus Säureamiden und CCl_3SCI lassen sich unter schonenden Bedingungen die N-Trichlormethansulfenyl-Derivate darstellen. Bei ca. 100°C beobachtet man z.B. bei der Umsetzung von Benzamid mit CCl_3SCI die Bildung von 5-Phenyl-1,3,4-oxathiazol-2-on (neben Benzonitril), das bei der Pyrolyse in Benzonitril, CO_2 und S zerfällt. Mit Sulfonamiden und CCl_3SCI erhält man auch die N,N',N''-Trisulfonylguanidine $(\text{RSO}_2\text{NH})_2\text{C}=\text{N}-\text{SO}_2\text{R}$. Cyclisierungsversuche mit CCl_3SCI und 1,2-Diacylhydrazinen schlugen fehl. Man erhält immer nur die 1,2-Bis(trichlormethansulfenyl)hydrazin-Derivate, während die Monoderivate vom Monokaliumsalz des 1,2-Diacylhydrazins aus zugänglich sind.

Urotropin und CCl_3SCI liefern je nach den Bedingungen zwei isomere 1,3-Bis(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazine. Mit Triäthylamin und CCl_3SCI beobachtet man eine Folge von Substitutions- und Additions-Eliminations-Reaktionen, die zum cis- oder trans-1-Diäthylamino-1,2-bis(trichlormethylthio)-äthylen führen.

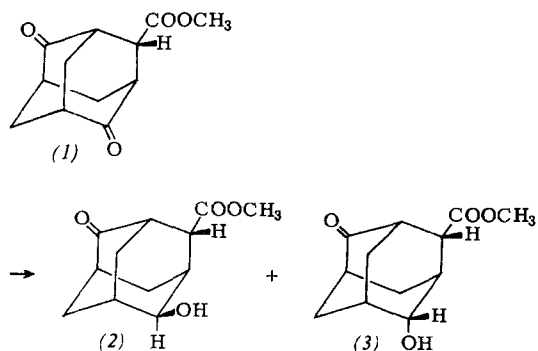
N-(Trichlormethansulfenyl)-ketimine lassen sich durch Umsetzung des Magnesiumsalzes des Ketamins (erhalten durch Addition einer Grignard-Verbindung an ein Nitril) mit CCl_3SCI darstellen. Sulfenimine $(\text{RS})_2\text{NH}$ lassen sich mit CCl_3SCI und anderen Sulfenylchloriden zu Estern der trithioorthosalpetrigen Säure $\text{N}(\text{SH})_3$ substituieren. Die nucleophile Substitution von Metallacetylacetonaten mit CCl_3SCI führt zu den entsprechenden vollsubstituierten Trichlormethylthioacetylacetonaten.

87

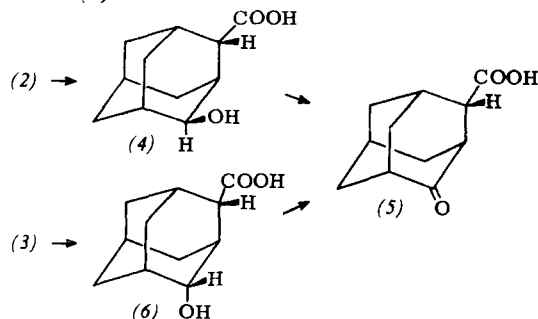
Synthese der beiden stereoisomeren β -Adamantanon-carbonsäuren

G. Snatzke und D. Marquarding, Bonn

Adamantan-4,8-dion-2-carbonsäuremethylester (1) ließ sich in Isopropanol mit NaBH_4 zu zwei der vier möglichen Hydroxyketoester reduzieren.

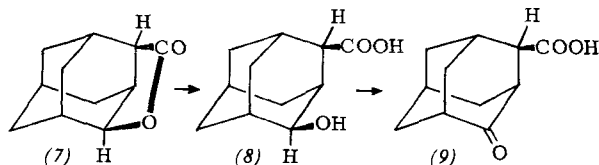


Bei der Reduktion wird nur die Ketogruppe angegriffen, zu der die Estergruppe äquatorial steht, denn bei der Clemmensen-Reduktion der Ketogruppe und Oxydation der Hydroxygruppe in (2) und (3) erhält man die gleiche β -Adamantanon-carbonsäure (5).

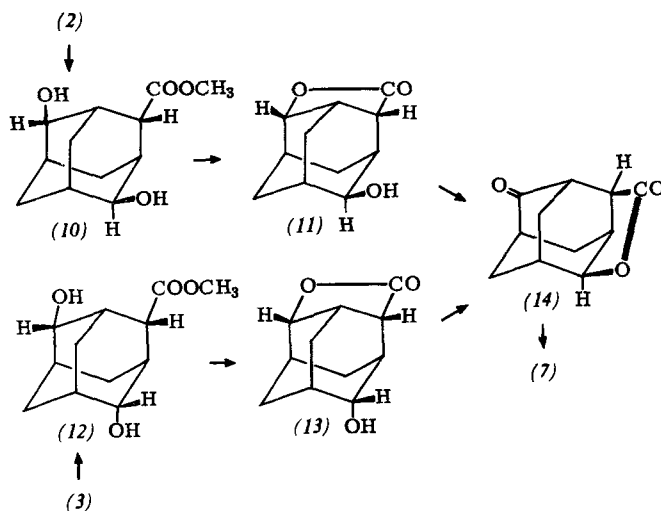


Im Ester (2) sind die OH-Gruppe und das zur Estergruppe α -ständige H-Atom 1,3-diaxial angeordnet [ebenso in den Verbindungen (4), (10) und (11)], wie im NMR-Spektrum der niedrige τ -Wert des Protons an C-2 zeigt.

Die zweite β -Adamantanon-carbonsäure wurde über das Lacton (7) dargestellt, das sich in 20-proz. Ausbeute bei der Clemmensen-Reduktion von (1) bildet.



Man erzielt wesentlich bessere Ausbeuten an (7), wenn man die Ester (2) oder (3) in Methanol mit NaBH_4 zu (10) bzw. (12) reduziert. Beide bilden ein Lacton, das man über (14) zu (7) umsetzen kann.



Die Ester (10) und (12) erhält man auch direkt aus (1), wenn man dieses mit einem Überschuß von NaBH_4 in Methanol reduziert.

88

Oberflächenreaktionen zwischen Gasen und Halbleitern

M. J. Sparnaay, Eindhoven (Holland)

Die Gasadsorption an Halbleiteroberflächen bewirkt in vielen Fällen eine Änderung des Ladungszustands der Oberfläche. Beispielsweise wird die negative Oberflächenladung einer reinen Ge-Oberfläche erhöht, wenn man Sauerstoff von etwa 10^{-6} Torr zutreten läßt. Die negative Oberflächenladung wird von einer positiven Raumladung kompensiert. Die freie Energie, die mit dem Aufbau solcher elektrischer Doppel-