

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_3SCl 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_3SCl 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_3SCl 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_3SCl 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_3SCl liefern je nach den Bedingungen zwei isomere 1,3-Bis(trichlormethansulfenyl)-hexahydro-1,3,5-triazine. Mit Triäthylamin und CCl_3SCl beobachtet man eine Folge von Substitutions- und Additions-Eliminations-Reaktionen, die zum cis- oder trans-1-Diäthylamino-1,2-bis(trichlormethylthio)-äthylen führen.

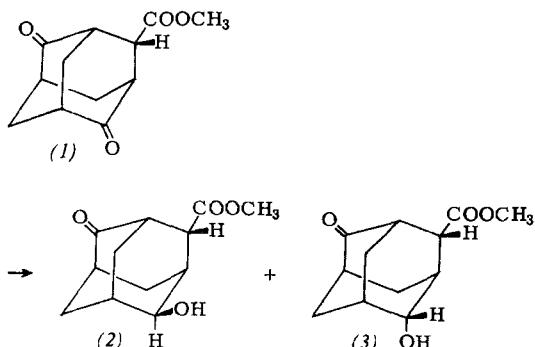
N-(Trichlormethansulfenyl)-ketimine lassen sich durch Umsetzung des Magnesiumsalzes des Ketimins (erhalten durch Addition einer Grignard-Verbindung an ein Nitril) mit CCl_3SCl darstellen. Sulfenimine $(\text{RS}_2\text{NH})_2$ lassen sich mit CCl_3SCl und anderen Sulfenylchloriden zu Estern der trithio-orthosalpetrigen Säure $\text{N}(\text{SH})_3$ substituieren. Die nucleophile Substitution von Metallacetylacetonen mit CCl_3SCl führt zu den entsprechenden vollsubstituierten Trichlormethylthio-acetylacetaten.

87

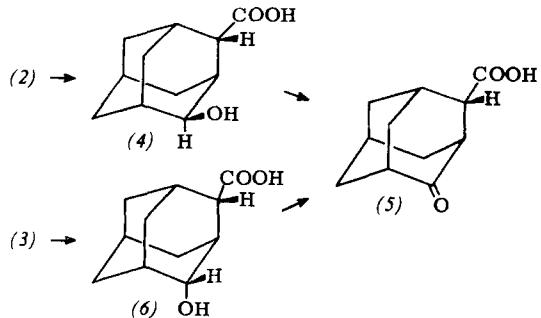
Synthese der beiden stereoisomeren β -Adamantanone-carbonsäuren

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 Hydroxyketoestern reduzieren.

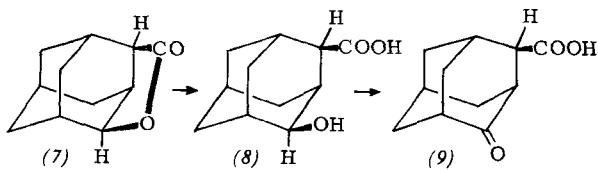


Bei der Reduktion wird nur die Ketogruppe angegriffen, zu der die Estergruppe äquatorial steht, denn bei der Clemmensen-Reduktion der Ketogruppe und Oxydation der Hydroxygruppe in (2) und (3) erhält man die gleiche β -Adamantanone-carbonsäure (5).

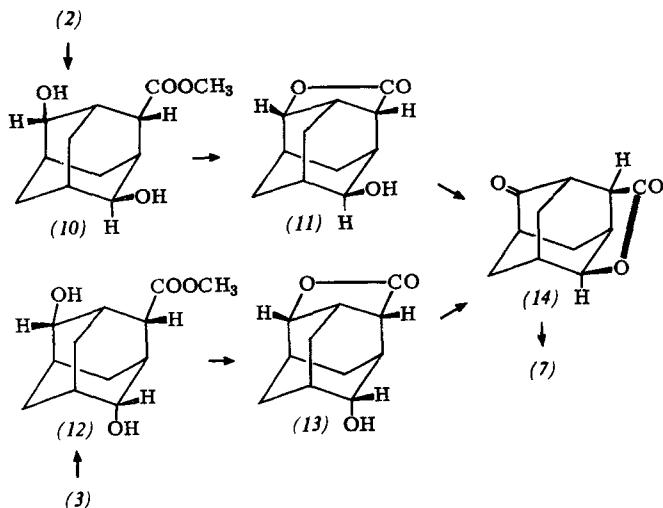


Im Ester (2) sind die OH-Gruppe und das zur Estergruppe α -ständige H-Atom 1,3-diaxial angeordnet [ebenso in den Verbindungen (4), (10) und (11)], wie im NMR-Spektrum der niedrige τ -Wert des Protons an C-2 zeigt.

Die zweite β -Adamantanone-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. Spenaay, 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-

schichten verbunden ist, kann annähernd berechnet werden. Ihre Größenordnung beträgt 1 kcal/Mol und hängt von der Dotierung ab.

Oberflächenstrukturen können an Hand der Beugung von langsamem Elektronen aufgedeckt werden. Auch Adsorptionsmethoden können Auskunft über Oberflächenstrukturen geben. Zum Beispiel fand Boonstra, daß bei Zimmertemperatur auf der Oberfläche eines gepulverten Ge-Kristalls je ein HCl- oder HBr-Molekül pro 2 Ge-Atome adsorbiert wird. Von H₂S, H₂Se oder H₂O kommt 1 Molekül auf 4 Ge-Atome und von NH₃ oder PH₃ 1 Molekül auf 6 Ge-Atome. Die adsorbierten Moleküle reagieren oberhalb 100°C ziemlich rasch mit den Ge-Atomen.

89

Neue Untersuchungen über die Isomerisierung von Thionophosphaten

H. Teichmann, Berlin

Trialkylthionophosphate wandeln sich bei langstündigem Erhitzen auf 130°C und höher über die isomeren Trialkylthiolphosphate in Gemische von schwefelfreien Trialkylphosphaten, Estern kondensierter Phosphorsäuren, deren Sulfoniumsalzen und Dialkylsulfiden um.

Die erste Phase, die autokatalytische Isomerisierung der Thionophosphate, ist eine intermolekulare O → S-Alkylierung. Aus einer äquimolaren Mischung von Trimethyl- und Triäthylthionophosphat entstehen gleichzeitig mit den beiden Isomeren (CH₃O)₂PO(SCH₃) und (C₂H₅O)₂PO(SC₂H₅) auch die gemischten Thioester (CH₃O)₂PO(SC₂H₅) und (C₂H₅O)₂PO(SCH₃). Ligandenaustrausch am Phosphoratom der Thiolphosphate erfolgt unter den angewendeten Bedingungen nicht. Trimethyl- und Triäthylthionophosphat nehmen, wie gaschromatographische Analysen zeigen, bei 130°C bis zu ca. 70 Std. etwa gleich schnell ab; das Verhältnis der gebildeten Thiolphosphate beträgt in diesem Zeitraum konstant etwa 1 (C₂H₅O)₂PO(SCH₃) : 0,5 (CH₃O)₂PO(SCH₃) : 0,25 (CH₃O)₂PO(SC₂H₅) : 0,25 (C₂H₅O)₂PO(SC₂H₅). Daraus folgt, daß an der Alkylierung des Thionoschwefels von Anfang an Thiolphosphate beteiligt sind, und zwar – entsprechend ihrem höheren Alkylierungspotential – vorzugsweise die methoxy-haltigen.

Methyldiphenylthionophosphat ist im Gegensatz zu Trimethylthionophosphat bei 130°C praktisch stabil, obwohl es ein wesentlich stärkeres Methylierungsreagens ist. Ursache dieser Stabilität ist das Fehlen alkylierender Eigenschaften im isomeren (C₆H₅O)₂PO(SCH₃). Zusatz von (CH₃O)₂PO(SCH₃) löst bei Methyldiphenylthionophosphat ebenso wie bei Trimethylthionophosphat eine schnelle Abnahme des Gehaltes an Thionoschwefel aus.

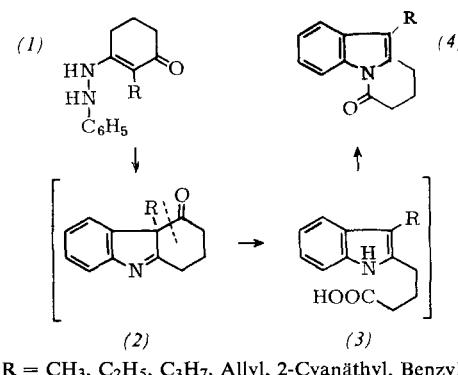
Die gewöhnlich als „Isomerisierung“ beschriebene thermische Umwandlung von Trialkylthionophosphaten in ihre (thermisch noch weniger stabilen) Thiol-Isomeren ist als Spezialfall der Pitschimuka-Reaktion, d. h. der Reaktion von Thionophosphaten mit Alkylierungsmitteln über Quasiphosphonium-Zwischenstufen zu Thiolphosphaten, zu interpretieren.

90

Neue Umlagerungen in der Indol-Reihe

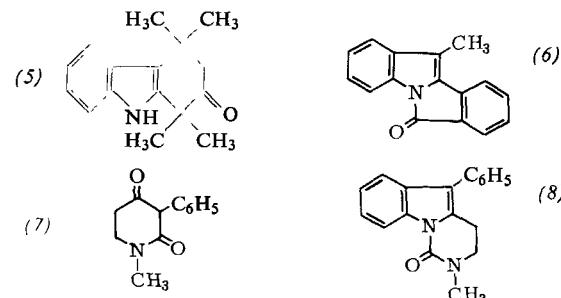
H.-J. Teuber, Frankfurt

Monophenylhydrazone von Cyclohexan-1,3-dionen, die in 2-Stellung alkyliert sind (1) und nach der Bredtschen Regel keine Pyrazole bilden können, reagieren bei der Fischer-Synthese über 4-Oxo-tetrahydro-carbazolene (2) und 3-Alkylindol-2-buttersäuren (3) zu 3-Alkylindol-2-buttersäure-lactamen (4); diese können zu (3) hydrolysiert werden (E. Wörbs, D. Cornelius). 2,5,5-Trimethyl-dihydroresorcin reagiert analog, 2,2,5,5-Tetramethyl-dihydroresorcin ergibt hingegen (5).

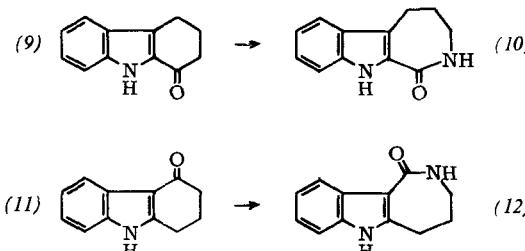


R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, Allyl, 2-Cyanäthyl, Benzyl

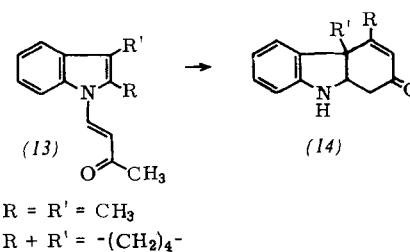
2-Methylindan-1,3-dion setzt sich zu (6) um. Das β-Ketolactam (7) ergibt (8).



1-, 2-, 3- und 4-Oxo-tetrahydrocarbazole [1] liefern bei der Beckmannschen oder Schmidtschen Umlagerung cyclische Lactame vom Azepinoindol-Typ [z. B. (9) → (10) und (11) → (12)] (U. Wölcke).



In 2,3-Stellung disubstituierte 1-(3-Oxo-2-butenoil)-indole (13) [2] werden von methanolischer Salzsäure unter Öffnung des Indolrings zu (14) umgelagert (U. Reinehr, D. Cornelius).



R = R' = CH₃
R + R' = -(CH₂)₄-

[1] Vgl. H.-J. Teuber u. D. Cornelius, Liebigs Ann. Chem. 671, 127 (1964).

[2] H.-J. Teuber, D. Cornelius u. H. Pfaff, Chem. Ber. 96, 2617 (1963).

91

Zum Mechanismus der Umsetzungen von Metallhexacarbonylen mit n- und π-Donatoren

H. Werner und R. Prinz, München

Die Kinetik der Umsetzungen von Metallhexacarbonylen der 6. Nebengruppe mit n-Donatoren wie Aminen oder Phosphinen und π-Donatoren wie Sechsringaromaten oder Oligolefinen wurde spektrophotometrisch untersucht. Die Sub-