

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.

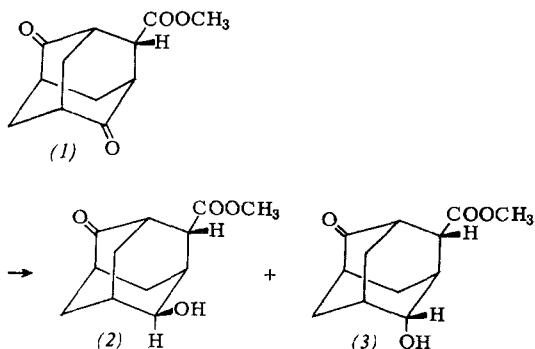
N-(Trichlormethansulfenyl)-ketimine lassen sich durch Umsetzung des Magnesiumsalzes des Ketimins (erhalten durch Addition einer Grignard-Verbindung an ein Nitril) mit CCl_3SCl darstellen. Sulfenimine $(\text{RS}_2\text{NH})_2$ lassen sich mit CCl_3SCl und anderen Sulfenylchloriden zu Estern der trithio-orthosalpetrigen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

87

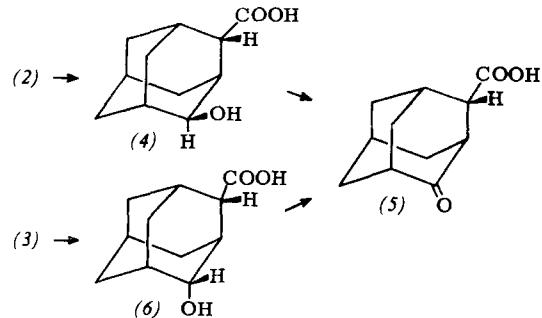
Synthese der beiden stereoisomeren β -Adamantanone-carbonsäuren

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.

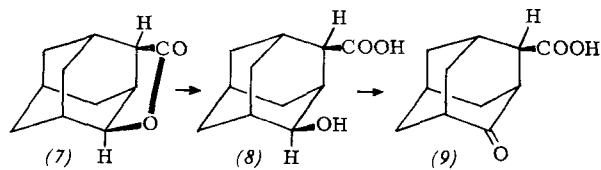


Bei der Reduktion wird nur die Ketogruppe angegriffen, zu der die Estergruppe äquatorial steht, denn bei der Clemmensen-Reduktion der Ketogruppe und Oxydation der Hydroxygruppe in (2) und (3) erhält man die gleiche β -Adamantanone-carbonsäure (5).

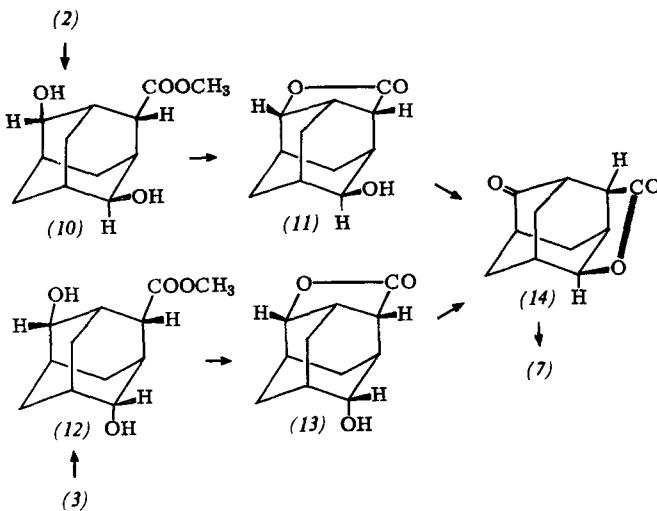


Im Ester (2) sind die OH-Gruppe und das zur Estergruppe α -ständige H-Atom 1,3-diaxial angeordnet [ebenso in den Verbindungen (4), (10) und (11)], wie im NMR-Spektrum der niedrige τ -Wert des Protons an C-2 zeigt.

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-