

mischen Befunden zu erwarten⁶), stimmen die Mol.-Gew.-Zahlen innerhalb der Fehlergrenze mit denen der zugehörigen Actinomycine überein. Die an der Luft reoxydierte Lösung enthielt ihrem Papierchromatogramm nach unverändertes Desamino-actinomycin und verbrauchte dementsprechend bei erneuter Titration die gleiche Menge Chrom(II)-acetat wie beim ersten Mal.

Auf Grund der Chrom(II)-acetat-Titrationskurve und anderer, hier nicht zu erörternder Befunde ist das bei der Reduktion der Desamino-actinomycine auftretende grüne Zwischenprodukt ein Semichinon. Reduziert man die Desamino-actinomycine statt mit Chrom(II)-acetat mit Titan(III)-chlorid in Eisessig, so geht die Reaktion nicht über das Semichinon hinaus.

Auch zur Mol.-Gew.-Bestimmung von Despeptido-actinomycin⁷) und zwei neuer Säureabbauprodukte der Actinomycine⁸) hat sich die Redoxtitration gut bewährt.

Eingeg. am 10. September 1955 [Z 238]

5(6)-Oxy-benzimidazol, ein Abbauprodukt des Vitamin B₁₂-Faktors III

Von Dr. W. FRIEDRICH
und Prof. Dr. K. BERNHAUER

Biochemisches Forschungslaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke A. G., Stockstadt a. M.

Wir berichteten vor kurzem, daß durch saure Hydrolyse des Vitamin B₁₂-Faktors III unter anderem eine Base, „Abbauprodukt III“, gebildet wird⁹.

Durch weitere chromatographische Reinigung, besonders mit den Ionenaustauschern Dowex-50 und Amberlite IR-4B, gewannen wir das Abbauprodukt III in reiner kristallisierte Form, Fp 219–220 °C (Zers., Kofler-Heizmikroskop).

C₇H₈N₂O Ber.: C 62,68%; H 4,48%; N 20,89%; O 11,9%

Gef.: C 63,34%; H 4,46%; N 21,03%; O 11,67%

Absorptionsmaxima in wäßriger Lösung:

Saures Gebiet (0,1 n HCl): 286 mμ (E_M 7200).

Neutrales Gebiet: 246 mμ (E_M 4700) und 286 mμ (E_M 6150).

Alkalisches Gebiet (0,1 n KOH): 246 mμ (E_M 4900) u. 306 mμ (E_M 7100).

Abbauprodukt III gibt mit Millon's Phenol-Reagens¹⁰) einen roten Niederschlag und entfärbt in wäßriger Lösung sofort Permanganat unter praktisch völliger Zerstörung des chromophoren Systems (Verschwinden der charakteristischen Absorption im UV). In Übereinstimmung mit der dadurch wahrscheinlich gemachten phenolischen Struktur steht die Beobachtung, daß beim Übergang ins alkalische p_H-Gebiet die Absorptionsbande von 286 mμ auf 306 mμ verschoben wird. Eine ähnliche Bandenverschiebung findet unter analogen Bedingungen beim Phenol statt; sie entspricht der Proton-Abspaltung vom phenolischen Hydroxyl. Andererseits deutet der Charakter der Absorptionsbande bei 246 mμ (Verschwinden der Bande im sauren p_H-Gebiet und Lage des isosbestischen Punktes) auf eine Benzimidazol-Struktur des Abbauproduktes III hin. Alle diese Beobachtungen

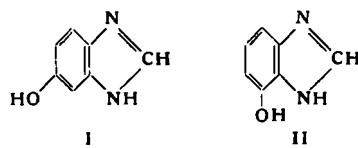
⁷⁾ H. Brockmann u. N. Grubhofer, Naturwissenschaften 37, 494 [1950]; H. Brockmann u. H. Muxfeldt, diese Ztschr. 67, 617 [1955].

⁸⁾ H. Brockmann u. H. Gröne, diese Ztschr., noch nicht erschienen.

⁹⁾ W. Friedrich u. K. Bernhauer, Z. Naturforsch. 9b, 685 [1954].

¹⁰⁾ F. Feigl: "Spot Tests", Elsevier Publ. Co., New York 1954, Vol. II, S. 134.

machten es wahrscheinlich, daß das Abbauprodukt III eine der beiden Strukturen I oder II haben dürfte:



Beide Formeln tragen sowohl der Struktur eines Phenols als auch der eines Benzimidazols Rechnung.

Die Entscheidung zwischen diesen Formeln wurde durch Synthese gefällt. Das Abbauprodukt III erwies sich als identisch mit der synthetischen Verbindung I, die von uns durch Kondensation von 3,4-Diaminophenol mit Ameisensäure dargestellt wurde. Das synthetische Produkt schmilzt bei 218–219 °C (Zers., Kofler-Heizmikroskop) und gibt mit Abbauprodukt III den Mischung-Fp 219–220 °C. Sein Absorptionsspektrum ist identisch mit dem des Abbauproduktes III. Das gleiche gilt für sein Verhalten gegenüber Phenolreagenzien und Permanganat.

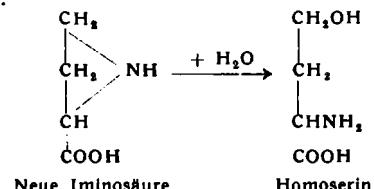
(Auf Wunsch der Autoren erst jetzt publiziert.)

Eingeg. am 24. Juni 1955 [Z 234]

Zur Struktur der Iminosäure aus Convallaria majalis

Von Prof. Dr. A. I. VIRTANEN
Biochemisches Institut Helsinki

In meinem Vortrag (diese Ztschr. 67, 381 [1955]) habe ich u. a. eine neue, aus *Polygonatum officinale* (und auch aus *Convallaria majalis*) von Linko und mir isolierte Aminosäure¹) erwähnt. Die Bruttoreformel der Verbindung war (C₄H₈O₄N)_n. Sie enthält pro Einheit (n = 1) eine freie Carboxyl-Gruppe, eine sekundäre Amino-Gruppe (keine primäre) und keine Doppelbindung. Bei saurer Hydrolyse wurde aus der Verbindung II homoserin gebildet. Die Struktur der Verbindung mußte darum cyclisch und für n = 1 folgende sein:



Unsere Molekulargewichts-Bestimmungen nach Wendt²) geben jedoch Werte für n = 3 (in 6 Bestimmungen etwas über 300, ber. für C₁₂H₂₀O₈N = 101). Wir mußten darum annehmen, daß drei Reste –CH₂–CH₂–CH(NH–)–COOH miteinander gebunden einen 12-Ring mit drei NH-Gruppen und drei freien Carboxyl-Gruppen bildeten (vgl. den Vortrag).

Fowden hat jetzt eine Arbeit publiziert³) über eine Iminosäure aus *Convallaria majalis*, welche identisch mit unserer Iminosäure ist. Seine Ergebnisse stimmen überein mit den von uns gewonnenen, außer, daß er das Molekulargewicht appr. 100 findet (nach Burgers Methode bestimmt). Er hat die Verbindung auch mit der synthetischen Azetidin-2-carboxylsäure identifiziert. Unser 3 mal höheres Molekulargewicht ist darum offenbar unrichtig und die Iminosäure hat folglich die obige Struktur mit einem 4-Ring. Die Methode von Wendt gab in unseren Kontrollbestimmungen mit einigen Peptiden und Aminosäuren normale Werte, scheint aber im obigen Falle nicht zu passen.

Eingeg. am 3. September 1955 [Z 235]

¹⁾ Acta chem. scand. 9, 551 [1955].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 425 [1942].

³⁾ Nature [London] 176, 347 [1955].