

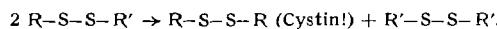
Die Reaktionen sind stark  $p_{\text{H}}$ -abhängig und können bei einem Überschluß von Buntosalz ziemlich quantitativ ablaufen. Allerdings beeinflussen die Eigenschaften der Mercaptosäuren die Darstellung und Isolierung der unsymmetrischen Disulfide. Cystein erwies sich als Mercaptan-Komponente als besonders günstig und es wurden gerade damit interessante Systeme zugänglich<sup>3)</sup>. Die sich vom Cystein ableitenden Bis-disulfide der Struktur

$$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$$

waren bisher überhaupt unbekannt. Es wurden analysen- und chromatogramm-rein dargestellt:

	R <sub>f</sub> -Wert <sup>4)</sup>
(I) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	0,69
(II) n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	0,76
(III) n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	0,82
(IV) HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub>	0,26
HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub>	
(V) HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub>	0,34
HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub>	
(VI) HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0,42
HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -S-S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	

In alkalischer und stark saurer Lösung werden diese Disulfide vor allem bei erhöhter Temperatur rasch zu einem Gemisch der symmetrischen Disulfide disproportioniert:



Bei der auf der Sulfit-Spaltung der SS-Bindung beruhenden kolorimetrischen Bestimmung mit Phosphorwolframsäure nach A. Schöberl und P. Rambacher<sup>5)</sup> lieferten I–III verglichen mit einer äquivalenten Cystin-Menge die gleichen Farbwerte, IV–VI doppelt so hohe Farbwerte.

Die Reaktion ließ sich auf reduziertes Haarkeratin übertragen<sup>6)</sup>. Auch die SH-Gruppen des Keratins, die man in Haaren an Stelle der SS-Bindungen erzeugen kann, bilden mit Di-Buntosalzen Bis-disulfid-Gruppierungen des Typs IV–VI in den Fasern und es kommt zu neuartigen Vernetzungsreaktionen zwischen und in den Peptidketten. Im Hinblick auf ihr Eintreten und der durch sie ausgelösten Faserveränderungen erfordern diese ein eingehendes Studium. Im Gegensatz zu anderen Versuchen<sup>7)</sup> bleibt das Strukturprinzip der SS-Bindung erhalten bzw. wird zusätzlich neu eingeführt. Damit bieten sich grundsätzliche Fragen der Raumdimensionierung in Keratinfasern zur Bearbeitung an.

Bei geeigneten Bedingungen und abhängig vom benutzten Buntosalz konnte der S-Gehalt von Haarkeratin erwartungsgemäß um rund 90 % erhöht werden. Die in der Faser aus den Cystin-Resten neu gebildeten Verbindungen ließen sich nach Hydrolyse des Keratins papierchromatographisch identifizieren. Ebenso gelang der Nachweis von Verbindungen des Typs I–III in der Faser nach Umsetzung des reduzierten Keratins mit Mono-Buntosalzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gebührt für die Unterstützung dieser Untersuchungen unser Dank.

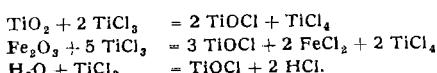
Eingegangen am 3. Mai 1957 [Z 467]

<sup>4)</sup> V. Mitt. der Reihe: „Synthese und Reaktionsweise von unsymmetrischen Disulfiden“; IV. Mitt. vgl. Proceedings Internat. Wool Text. Res. Conf., Australia 1955, Vol. C, S. 150 [1956]; III. Mitt. vgl. Naturwissenschaften 43, 445 [1956]. – <sup>5)</sup> Atomat. Disulfide vgl. H. B. Footner u. S. Smiles, J. chem. Soc. [London] 127, 2887 [1925]. – <sup>6)</sup> Statt Methylen-Gruppen können auch andere 2-wertige Reste eingebaut werden. – <sup>7)</sup> Über Versuche mit Thioglykolsäure und SH-Glutathion wird später berichtet. – <sup>8)</sup> Absteigende Papierchromatographie auf S und S 2043 b, Butanol: Eisessig: Wasser (2:1:1). – <sup>9)</sup> Biochem. Z. 295, 377 [1938]; vgl. a. Dissertation G. Täuber in unserem Institut 1957. – <sup>10)</sup> Die dtsch. Patentanmeldung der USA-Fa. The Procter and Gamble Company, Cincinnati/Ohio, Nr. 688699 vom 19. 11. 1954 enthält keine chemischen Beweise hierfür. – <sup>11)</sup> Vgl. H. Zahn, diese Ztschr. 67, 561 [1955].

### Titan(III)-oxychlorid

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER, Dr. E. WEISE und Dipl.-Chem. FRIEDEL WARTENPFUHL  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Titan(III)-oxychlorid TiOCl wurde von Friedel und Guérin<sup>1)</sup> in unreinem Zustande als Nebenprodukt beim Arbeiten mit niederen Titanchloriden erhalten. Die reine Substanz erhielten wir bei ~ 600 °C nach:



Zu beachten ist, daß TiCl<sub>3</sub> in geringem Umfang mit Quarzglas reagiert:



Beim Arbeiten mit niederen Titanchloriden oberhalb ~ 600 °C ist diese Reaktion von Bedeutung.

Im Vakuum und bei Rotglut kann TiOCl nicht verflüchtigt werden. Es zerfällt sich vielmehr in Chlorid und Oxyd. Wird jedoch ein geschlossenes Rohr verwendet und der Zerfall durch Zugabe von TiCl<sub>3</sub> unterdrückt, so kann TiOCl im Temperaturgefülle (700/550 °C) transportiert und in langen, goldbraunen Einkristallen erhalten werden.

Aus den ausgeführten Reaktionen und der geschätzten Normalentropie S (TiOCl) = 17,5 el ergibt sich als Orientierungswert für die Bildungsenthalpie ΔH (TiOCl) = -182 Kcal. Als Hilfsgrößen wurden die Werte ΔH (TiCl<sub>4,g</sub>) = -181,3 Kcal, ΔH (TiCl<sub>3</sub>) = -170,7 Kcal und ΔH (TiO<sub>2</sub>) = -225,5 Kcal benutzt. Alle Angaben gelten für 298 °K. Die Strukturuntersuchung ergab, daß TiOCl mit FeOCl isotop ist.

Eingegangen am 9. Mai 1957

[Z 468]

<sup>1)</sup> Ann. Chimie Physique [5] 8, 36 [1876].

### Sättigungsdruck des Titan(III)-chlorids und seine Assoziation in der Gasphase

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER  
und cand. chem. E. SIBBING

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

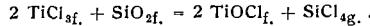
Für den Sättigungsdruck des festen Titan(III)-chlorids sind verschiedene Werte angegeben worden<sup>1)</sup>. Wir benutzten eine statische Methode. Der in einer Quarzbirne herrschende Druck wurde mit TiCl<sub>4</sub> als Puffergas auf ein Nullmanometer übertragen, das geschmolzenes Gold enthielt. In jedem Falle bestimmte man zunächst die P/T-Kurve der reinen TiCl<sub>4</sub>-Füllung. Anschließend wurde eine im Gleichgewichtsraum liegende Kirsche mit TiCl<sub>3</sub> zertrümmert und der zusätzliche Trichlorid-Sättigungsdruck gemessen. Die gleiche Anordnung wurde auch zur Bestimmung des Molekulargewichts von gasförmigem Trichlorid verwendet.

Über Titan(III)-chlorid herrscht bei den Meßtemperaturen (890–950 °K) neben dem Sättigungsdruck ein bedeutender Zerfallsdruck:



Der vorgegebene TiCl<sub>4</sub>-Druck muß so groß sein, daß diese Disproportionierung unterbleibt.

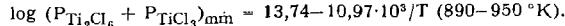
TiCl<sub>3</sub> reagiert langsam mit der Quarzwand unter Bildung von TiOCl (vgl. die vorangehende Notiz):



Aus diesem Grunde mußte die Meßdauer so kurz wie möglich bleiben. Außerdem war der Umfang dieser störenden Reaktion zu messen und eine entsprechende Korrektur anzubringen.

Das gasförmige Titan(II)-chlorid galt bisher als monomolekular<sup>1)</sup>. Unsere Molgewichtsbestimmungen ergaben jedoch, daß das Gas über Trichlorid-Bodenkörper (z. B. bei 890–950 °K) zum erheblichen Teil aus Ti<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>-Molekülen besteht. Dies ist bei der Auswertung der Sättigungsdrücke zu beachten.

Für den über festem TiCl<sub>3</sub> herrschenden Trichlorid-Druck liefern unsere Messungen:



Wir sind bemüht, bei weiteren Messungen die störende TiOCl-Bildung auszuschließen.

Eingegangen am 9. Mai 1957

[Z 469]

<sup>1)</sup> G. B. Skinner u. R. A. Ruehrwein, J. physic. Chem. 59, 113 [1955]. M. Farber A. J. Darnell, u. ebenda 59, 156 [1955]. B. S. Sanderson u. G. E. MacWood, ebenda 60, 314 [1956].

### Neue Flavazol-Synthesen

Von Prof. Dr. G. HENSEKE,  
cand. chem. WALTER TRAUT DOSE<sup>1)</sup>  
und cand. chem. K. DITTRICH<sup>2)</sup>

Institut für organische Chemie der Universität Greifswald

Wir fanden, daß Chinoxalinaldehyd-phenylhydrazone (I) und Benzo-chinoxalinaldehyd-phenylhydrazone in essigsaurer Lösung von Phenylhydrazin in hoher Ausbeute zu den entspr. Flavazolen dehydriert werden. Die Bildung des Pyrazol-Ringes ist also nicht an das Vorhandensein einer Zucker-Seitenkette geknüpft<sup>3)</sup>.

Desgleichen entstehen in vorzülicher Ausbeute Flavazole, wenn man 1-Oxy-3-phenylhydrazone der Konstitution II und III in