

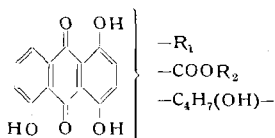
dagegen mit violetter Farbe aufgenommen werden (λ_{\max} : Piperidin: 609, 581 m μ ; Lösung fluoresziert rot). Die Lösung in konz. Schwefelsäure (λ_{\max} : 618, 579 m μ) ist im Gegensatz zu der rein blauen Lösung des η -Pyrromycinons¹⁾ violett. Das IR-Spektrum zeigt u. a. Banden bei 2,86–2,93 μ (OH), 3,42 μ (CH), 5,75 μ (CO).

Die kleinste mit den Analysenzahlen des ζ -Pyrromycinons zu vereinbarende Summenformel ist $C_{33}H_{20}O_8$ mit einer Methoxy- bzw. Äthoxy- und einer C-Methyl- bzw. Äthyl-Gruppe. Von den acht Sauerstoffatomen dieser Formel liegen — den Analysen des gelben, kristallisierten ζ -Pyrromycinonacetates zufolge — vier als acetylierbare Hydroxy-Gruppen vor. Das Acetat zeigt eine Chinoncarbonyl-Bande bei 5,95 μ .

Verd. Alkali verseift ζ -Pyrromycinon zu einer alkoxy-freien, in roten Nadeln vom Fp 190 °C (Kofler-Block, korrig., zugeschmolzenes Röhrchen) kristallisierenden, leicht sublimierbaren Verbindung, die, wie IR-Spektrum und Löslichkeit in wäßrigem Bicarbonat zeigen, eine Carboxy-Gruppe enthält. Wir bezeichnen diese Verbindung als ζ -Pyrromycinsäure.

Reduzierende Acetylierung des ζ -Pyrromycinon-acetates lieferte eine farblose, in Lösung stark blau fluoreszierende Verbindung mit der Absorptionskurve eines Acetoxyanthracens. Danach²⁾ enthält ζ -Pyrromycinon das Ringsystem eines Hydroxy-anthrachinons. In ihm müssen laut IR-Spektrum und Pyroboracetat-Reaktion des ζ -Pyrromycinons sowie wegen der großen Ähnlichkeit des ζ -Pyrromycinon-Spektrums mit dem des 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinons (Ia) drei α -Hydroxy-Gruppen vorhanden sein.

Zinkstaub-Destillation des ζ -Pyrromycinons lieferte ein gelbes, in Lösung grüngelb fluoreszierendes Sublimat mit dem charakteristischen Absorptionsspektrum des Tetracens.



I $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_2H_5$ oder $R_1 = C_2H_5$; $R_2 = CH_3$,
Ia $-R_1$; $-COOR_2$; $-C_4H_7(OH) = -H$

Alle bisher vorliegenden Befunde lassen sich durch die vorläufige Teilformel (I) deuten, in der die Gruppe $-C_4H_7(OH)-$ so angeordnet ist, daß bei der Zinkstaub-Destillation das Ringsystem des Tetracens entstehen kann.

Eingegangen am 2. April 1957 [Z 453]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ H. Brockmann, L. Costa Plà u. W. Lenk, siehe vorhergehende Mitteilg. — ²⁾ H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 [1953].

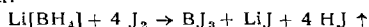
Herstellung von Borjodid¹⁾

Von TH. RENNER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Borjodid liefern entweder nur sehr geringe Ausbeuten oder sind mit erheblichem Aufwand verbunden^{2, 3, 4, 5, 6)}.

$Li[BH_4]$ und Jod reagieren nach unseren Beobachtungen in indifferenten Lösungsmitteln bereits bei Zimmertemperatur unter Bildung von BJ_3 . Als Lösungsmittel erwies sich n-Hexan als das geeignetste. Gibt man zu einer Lösung von Jod in Hexan festes $Li[BH_4]$, so setzt sofort die Reaktion unter Jodwasserstoff-Entwicklung ein:



Unbedingt erforderlich ist es unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft zu arbeiten. Zweckmäßig wendet man einen Überschuß von $Li[BH_4]$ an, z. B. 6,0 g $Li[BH_4]$ auf 90 g Jod in 200 ml Hexan, so daß das Jod vollständig verbraucht und die Lösung farblos wird. Bei Zimmertemperatur erfordert dies mehrere Tage, durch Kochen unter Rückfluß jedoch nur wenige Stunden. Allerdings sind die Ausbeuten in letzterem Falle etwas geringer. Nach der Reaktion filtriert man den Überschuß $Li[BH_4]$ und das gebildete LiJ wieder unter Luftausschluß ab. Apparatur: zwei Schliffkolben mit Gaseinlaß, die durch ein Zwischenstück mit Glasfritte verbunden sind⁷⁾. Aus der farblosen Lösung kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum nach kurzer Zeit BJ_3 aus, meist farblos, manchmal schwach rosa gefärbt, Fp 49 °C. Atomverhältnis B:J = 1:3,01. Es bleibt beim Aufbewahren auch längere Zeit farblos, wenn Feuchtigkeit und Licht ausgeschlossen bleiben.

Bei Ansätzen der obengenannten Mengen $Li[BH_4]$ und Jod betragen die Ausbeuten an BJ_3 50–55 g, also bedeutend mehr als nach obiger Gleichung — auf J₂ berechnet — zu erwarten wäre. Dies ist auf die erhebliche Dissoziation des Jodwasserstoffs zurück-

zuführen, so daß das dabei entstehende Jod erneut mit $Li[BH_4]$ reagieren kann. Durch dieses einfache Verfahren wird BJ_3 als Jodierungsmittel für Synthesen leicht zugänglich.

Für die Beteiligung an dieser Arbeit danke ich W. Liebisch, für die Analysen O. Ernst und E. Scheubeck.

Eingegangen am 4. April 1957

[Z 455]

„2-Methylmercaptoadenin-cobalamin“, ein weiterer B_{12} -Faktor aus Faulschlamm¹⁾

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

Aus dem Biochemischen Forschungslaboratorium der Aschaffener Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

Bei der chromatographischen Trennung der Vitamin B_{12} -Faktoren des Faulschlammes in der Cellulose-Säule wurde eine Fraktion erhalten²⁾, aus der wir durch weitere Chromatographie an Cellulose-Pulver einen neuen B_{12} -Faktor in groben roten Prismen gewannen. Der Faktor verhält sich mikrobiologisch sehr ähnlich dem Faktor A, ist im p_H -Bereich 1,9–12 elektrophoretisch neutral und unterscheidet sich papierchromatographisch nicht beträchtlich vom Faktor III. In seinem Absorptionsspektrum fehlt das für Vitamin B_{12} charakteristische Maximum bei 278 m μ , dagegen ist ein schwaches Maximum bei 302 m μ ($D_{1\%}^{1\text{cm}}$ 92) vorhanden; die sonstigen Maxima gleichen denen der anderen B_{12} -Arten.

Der Abbau des neuen B_{12} -Faktors mit Cerhydroxyd³⁾ ergibt Faktor B und ein farbloses, amorphes Nucleosid. Dessen Hydrolyse mit 0,05 n HCl bei 100 °C während 15 min führt zu D-Ribose und 2-Methylmercaptoadenin im molaren Verhältnis 1:1. D-Ribose wurde papierchromatographisch nachgewiesen und mittels der Orein-Reaktion bestimmt. 2-Methylmercaptoadenin wurde rein kristallisiert gewonnen; Fp 294–300 °C (Zers., Kofler-Mikroschmelzpunkt-Apparat). Die Analysenwerte der Base entsprechen der Formel $C_6H_7N_5S$, die Hydrolyse mit 6 n HCl bei 120 bis 150 °C ergibt u. a. Isoguanin und Xanthin. Ein Vergleich des aus dem neuen B_{12} -Faktor gewonnenen 2-Methylmercaptoadenins mit dem synthetischen Produkt^{4, 5, 6)} ergab volle Übereinstimmung der Schmelzpunkte, der Absorptionsspektren, der hydrolytischen Spaltprodukte sowie der R_f -Werte.

Weder 2-Methylmercaptoadenin noch irgendein anderes S-haltiges Purin wurde unseres Wissens bisher frei oder gebunden in der Natur aufgefunden.

Erwartungsgemäß reagiert der beschriebene Faktor mit salpetriger Säure unter Bildung eines weiteren neuen B_{12} -Faktors, der in Form feiner roter Spieße erhalten wurde. Er ist bei p_H 6,5 elektrophoretisch schwach sauer und bewegt sich im Papierchromatogramm erwartungsgemäß langsamer als seine Muttersubstanz. Mikrobiologisch verhält er sich ähnlich dem Faktor H.

Eingegangen am 2. Mai 1957

[Z 477]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

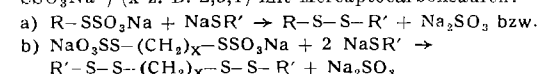
¹⁾ Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 6. Mitteil. — 5. Mitteil. G. Groß, W. Friedrich u. K. Bernauer, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ Dr. Hw. Dellweg danken wir für die Überlassung der im halbtägigen Betrieb gewonnenen Fraktion. — ³⁾ W. Friedrich u. K. Bernauer, Chem. Ber. 89, 2507 [1956]. — ⁴⁾ J. Baddiley, B. Lythgoe, D. McNeil u. Sir A. R. Todd, J. Chem. Soc. [London] 1943, 383. — ⁵⁾ R. K. Robins, K. J. Dille, C. H. Willis u. B. E. Christensen, J. Amer. chem. Soc. 75, 263 [1953]. — ⁶⁾ Wir danken Sir A. R. Todd sowie Dr. G. Elion für die freundliche Überlassung von synth. 2-Methylmercaptoadenin.

Unsymmetrische Disulfide aus Buntosalzen und Mercaptocarbonsäuren Eine neue Möglichkeit der Vernetzung von Haarkeratin

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. BAUER*

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

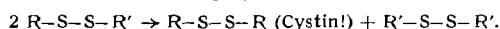
Es ist uns gelungen, unsymmetrisch substituierte, aliphatische¹⁾ Disulfide $RSSR'$ aus Buntosalzen und Mercaptanen darzustellen. Wir untersuchten die Umsetzung von mono- und bifunktionellen Buntosalzen des Typs $C_nH_{2n+1}SSO_3Na$ bzw. $NaO_3S-(CH_2)_x-SSO_3Na$ ²⁾ (x z. B. 2, 3, 4) mit Mercaptocarbonsäuren:



Die Reaktionen sind stark p_H -abhängig und können bei einem Überschuß von Buntessalz 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 zugänglich³⁾. 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_f -Wert ⁴⁾
(I) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0,69
(II) $n-\text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0,76
(III) $n-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	0,82
(IV) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$	0,26
(V) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$	0,34
(VI) $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	0,42

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 Sulfid-Spaltung der SS-Bindung beruhenden kolorimetrischen Bestimmung mit Phosphorwolframsäure nach A. Schöberl und P. Rambacher⁵⁾ 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 übertragen⁶⁾. Auch die SH-Gruppen des Keratins, die man in Haaren an Stelle der SS-Bindungen erzeugen kann, bilden mit Di-Buntessalzen 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 Versuchen⁷⁾ 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 Buntessalz 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-Buntessalzen.

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

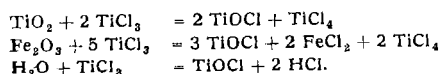
Eingegangen am 3. Mai 1957 [Z 467]

*) 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]. — ¹⁾ Aromat. Disulfide vgl. H. B. Footner u. S. Smiles, J. chem. Soc. [London] 127, 2887 [1925]. — ²⁾ Statt Methylgruppen können auch andere 2-wertige Reste eingebaut werden. — ³⁾ Über Versuche mit Thioglykolsäure und SH-Glutathion wird später berichtet. — ⁴⁾ Absteigende Papierchromatographie auf S und S 2043 b, Butanol:Eisessig:Wasser (2:1:1). — ⁵⁾ Biochem. Z. 295, 377 [1938]; vgl. a. Dissertation G. Täuber in unserem Institut 1957. — ⁶⁾ Die dtsch. Patentanmeldung der USA-Fa. The Procter and Gamble Company, Cincinnati/Ohio, Nr. 688699 vom 19. 11. 1954 enthält keine chemischen Beweise hierfür. ⁷⁾ Vgl. H. Zahn, diese Ztschr. 67, 561 [1955].

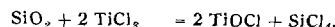
Titan(III)-oxychlorid

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 Guérin¹⁾ in unreinem Zustande als Nebenprodukt beim Arbeiten mit niederen Titanchloriden erhalten. Die reine Substanz erhielten wir bei $\sim 600^\circ\text{C}$ nach:



Zu beachten ist, daß TiCl_3 in geringem Umfange mit Quarzglas reagiert:



Beim Arbeiten mit niederen Titanchloriden oberhalb $\sim 600^\circ\text{C}$ ist diese Reaktion von Bedeutung.

Im Vakuum und bei Rotglut kann TiOCl nicht verflüchtigt werden. Es zersetzt sich vielmehr in Chlorid und Oxyd. Wird jedoch ein geschlossenes Rohr verwendet und der Zerfall durch Zugabe von TiCl_3 unterdrückt, so kann TiOCl im Temperaturgefälle ($700/550^\circ\text{C}$) transportiert und in langen, goldbraunen Einkristallen erhalten werden.

Aus den ausgeführten Reaktionen und der geschätzten Normalentropie $S(\text{TiOCl}) = 17,5$ cl ergibt sich als Orientierungswert für die Bildungsenthalpie $\Delta H(\text{TiOCl}) = -182$ Kcal. Als Hilfsgrößen wurden die Werte $\Delta H(\text{TiCl}_{4g}) = -181,3$ Kcal, $\Delta H(\text{TiCl}_3) = -170,7$ Kcal und $\Delta H(\text{TiO}_2) = -225,5$ Kcal benutzt. Alle Angaben gelten für 298°K . Die Strukturuntersuchung ergab, daß TiOCl mit FeOCl isotop ist.

Eingegangen am 9. Mai 1957 [Z 468]

¹⁾ Ann. Chimie Physique [5] 8, 36 [1876].

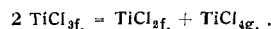
Sättigungsdruck des Titan(III)-chlorids und seine Assoziation in der Gasphase

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

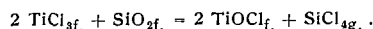
Für den Sättigungsdruck des festen Titan(III)-chlorids sind verschiedene Werte angegeben worden¹⁾. Wir benutzten eine statische Methode. Der in einer Quarzbirne herrschende Druck wurde mit TiCl_4 als Puffergas auf ein Nullmanometer übertragen, das geschmolzenes Gold enthielt. In jedem Falle bestimmte man zunächst die P/T-Kurve der reinen TiCl_4 -Füllung. Anschließend wurde eine im Gleichgewichtsraum liegende Kirsche mit TiCl_3 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 ($890\text{--}950^\circ\text{K}$) neben dem Sättigungsdruck ein bedeutender Zerfallsdruck:



Der vorgegebene TiCl_4 -Druck muß so groß sein, daß diese Disproportionierung unterbleibt.

TiCl_3 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(III)-chlorid galt bisher als monomolekular¹⁾. Unsere Molegewichtsbestimmungen ergaben jedoch, daß das Gas über Trichlorid-Bodenkörper (z. B. bei $890\text{--}950^\circ\text{K}$) zum erheblichen Teil aus Ti_2Cl_6 -Molekeln besteht. Dies ist bei der Auswertung der Sättigungsdrucke zu beachten.

Für den über festem TiCl_3 herrschenden Trichlorid-Druck liefern unsere Messungen:

$$\log (P_{\text{Ti}_2\text{Cl}_6} + P_{\text{TiCl}_3})_{\text{min}} = 13,74 - 10,97 \cdot 10^3/T \quad (890\text{--}950^\circ\text{K})$$

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

Eingegangen am 9. Mai 1957 [Z 469]

¹⁾ G. B. Skinner u. R. A. Ruehrwein, J. phys. 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. WALTRAUT DOSE¹⁾
und cand. chem. K. DITTRICH²⁾

Institut für organische Chemie der Universität Greifswald

Wir fanden, daß Chinoxalinaldehyd-phenylhydrazon (I) und Benzo-chinoxalinaldehyd-phenylhydrazon 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 geknüpft³⁾.

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