

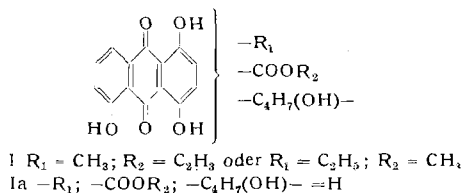
dagegen mit violetter Farbe aufgenommen werden (λ_{\max} : Piperidin: 609, 581 m μ ; Lösung fluoresziert rot). Die Lösung in konz. Schwefelsäure (λ_{\max} : 618, 579 m μ) ist im Gegensatz zu der rein blauen Lösung des η -Pyrromycinons¹⁾ violett. Das IR-Spektrum zeigt u. a. Banden bei 2,86–2,93 μ (OH),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



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].

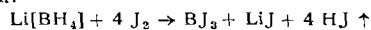
Herstellung von Borjodid¹⁾

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]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ M. Moissan, C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 112, 717 [1891]. — ³⁾ H. C. Weber u. A. Guyer, Chem. Zbl. 2232 [1938]. — ⁴⁾ E. L. Gamble, Inorganic Synthesis III, 27 [1950]. — ⁵⁾ Fr. Meyer u. R. Zappner, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 551 [1921]. — ⁶⁾ W. C. Schumb, E. L. Gamble u. M. D. Banus, J. Amer. chem. Soc. 71, 3225 [1949]. — ⁷⁾ H. Ulich, Chem. Fabrik 4, 279 [1931].

„2-Methylmercaptoadenin-cobalamin“, ein weiterer B₁₂-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 B₁₂-Faktoren des Faulschlammes in der Cellulose-Säule wurde eine Fraktion erhalten²⁾, aus der wir durch weitere Chromatographie an Cellulose-Pulver einen neuen B₁₂-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 B₁₂ charakteristische Maximum bei 278 m μ , dagegen ist ein schwaches Maximum bei 302 m μ ($D_{1\text{cm}}^{1\%}$ 92) vorhanden; die sonstigen Maxima gleichen denen der anderen B₁₂-Arten.

Der Abbau des neuen B₁₂-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 $C_8H_7N_5S$, die Hydrolyse mit 6 n HCl bei 120 bis 150 °C ergibt u. a. Isoguanin und Xanthin. Ein Vergleich des aus dem neuen B₁₂-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 B₁₂-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. Baddley, 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:

