

Valyl- $\alpha$ -hydroxy-isovaleryl-valyl- $\alpha$ -hydroxy-isovalerian-säure (XIVc) erhalten.

Analog der Umwandlung der Verbindungen vom Typ XI in Tetradepsipeptide (XIV) gelang der Übergang von letzteren zu den Octadepsipeptiden.

Den dargelegten Synthese-Weg verwendeten wir auch zur Darstellung von Depsipeptiden mit unregelmäßig aufeinanderfolgenden  $\alpha$ -Hydroxy- und  $\alpha$ -Aminosäure-Resten. Beispielsweise wurde Carbobenzoxyvalin (IXb) mit dem Aminoester XIII nach der Methode der gemischten Anhydride kondensiert, wobei die Verbindung XVa entstand, deren Hydrogenolyse zu dem Tridepsipeptid XVb mit zwei nebeneinander stehenden Aminosäure-Resten führte.

Die linearen Tri-, Tetra- und Octadepsipeptide können als Ausgangsstoffe zur Synthese von Cyclodepsipeptiden dienen.

Eingegangen am 5. Januar 1960 [A 17]

#### Analytisch-technische Untersuchungen

## Radiochemische Untersuchungen zur Reindarstellung von Antimonmetall

Von Dr. W. GEBAUHR und Dr. A. SPANG

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

Die Reinigung von Antimon nach einem modifizierten Groschuff-Verfahren wurde mit Hilfe von Radionucliden verfolgt. Die Konzentrationsverschiebungen sind teilweise nicht nur unerwartet, sondern es zeigt sich auch, daß bei einigen Verfahrensschritten die Fremdmetalle nicht ab-, sondern angereichert werden.

Die Wirksamkeit chemischer Verfahren zur Reindarstellung von Substanzen läßt sich hinsichtlich verunreinigender Komponenten mit Hilfe radioaktiver Leitisotope relativ einfach prüfen. Man muß sich jedoch darüber klar sein, daß an Hand des strahlenden Isotops zwar der Weg des fraglichen Elementes, nicht aber die resultierende Reinheit der Matrix selbst erkannt werden kann. In vielen Fällen können relativ größere, inaktive Mengen des betreffenden Elementes durch Reagentien, Gefäßmaterial usw. hinzukommen, die den chemisch erzielten, allein durch die Aktivitätsverteilung erkannten Reinigungseffekt eines Verfahrens verschieben. Dessen ungeachtet ist für den präparativ ar-

beitenden Chemiker die Frage der chemischen Wirksamkeit seiner gewählten chemischen Reaktionen bzw. physikalisch-chemischen Trennprozesse von großer Bedeutung. Wenn auch unsere Ergebnisse an einem speziellen Beispiel gewonnen wurden, so erscheinen die damit verknüpften Erfahrungen in gewissem Maße übertragbar. Zudem ist die hier untersuchte Matrix Antimon eine Komponente der  $\text{Al}_{\text{II}}\text{By}$ -Verbindungen<sup>1</sup>), die in der Halbleitertechnik zunehmende Bedeutung erlangen. Zwar kann dieses Metall in hoher Reinheit durch das Zonen-schmelzen gewonnen werden, doch ist bekanntlich der Wir-

<sup>1)</sup> H. Welker, Z. Naturforsch. 7a, 744 [1952].

kungsgrad dieses Verfahrens von dem Reinheitsgrad des Ausgangsmaterials abhängig.

Zur chemischen Reinigung des Antimons gibt es u. a. folgende Möglichkeiten:

1. Reduktion von  $SbCl_5$  zu  $SbCl_3$  mit metallischem Antimon
2. Destillation von  $SbCl_3$
3. Überführen von  $SbCl_5$  in  $HSbCl_6$  und deren Umkristallisation
4. Hydrolyse der  $HSbCl_6$  zu  $Sb_2O_5 \cdot aq$
5. Reduktion von  $Sb_2O_5$  zu  $Sb_2O_4$
6. Reduktion von  $Sb_2O_4$  zu Sb-Metall.

Diese Einzelprozesse lassen sich in der angeführten Reihenfolge zu einem Reinigungsverfahren koppeln, das durch Aufchlorieren des destillierten  $SbCl_3$  zu  $SbCl_5$  seine Kontinuität erhält. Für die Dotierung mit Radioindikatoren ist ein zusammenhängendes Verfahren vorteilhaft, da hierbei ein Problem umgangen werden kann, das bei allen solchen Leitisotopen-Verfahren zumindest im Bereich kleiner Konzentrationen auftaucht: Die Frage nach der Art, d. h. nach der Verbindungsform, in der das zu prüfende Element in der zu dotierenden Substanz vorliegt bzw. in diese zu geben ist. Es liegt auf der Hand, daß die Wahl der Verbindungsform ausschlaggebend für das Untersuchungsergebnis ist. Wenn man im vorliegenden Falle mit der Dotierung bei dem nach Chlorieren von Roh-Antimon mit Chlor erhaltenen  $SbCl_5$  beginnt, so ist wohl mit Sicherheit vorauszusetzen, daß auch die zu überprüfenden Beimengungen als Chloride vorliegen. Betrachtet man die folgenden Stufen als zusammenhängendes Reinigungsverfahren, wie es im wesentlichen *E. Groschuff*<sup>2)</sup> auch zur Atomgewichtsbestimmung angewendet hat, und wählt die Initialaktivität genügend hoch, so erledigt sich die Frage nach der richtigen Dotierung in den einzelnen Stufen von selbst<sup>3)</sup>.

Folgende Radionuklide wurden für die entsprechenden Elemente zur Überprüfung herangezogen:  $^{59}Fe$ ,  $^{64}Cu$ ,  $^{65}Zn$ ,  $^{76}As$ ,  $^{75}Se$  und  $^{210}Bi$ . Die ersten drei sowie Bi wurden direkt als Chloride zugegeben, As und Selen in elementarer Form. Das in der ersten Stufe eingesetzte  $SbCl_5$  enthält von der Chlorierung her noch reichlich gelöstes Chlor, das zum Umsatz der geringen Mengen beider letztgenannten Elemente ausreichend ist. Diese Art des Vorgehens erschien daher vertretbar und angebracht. Die Herstellung von leichtflüchtigem Arsen- bzw. Selenchlorid mit hoher spezifischer Aktivität hätte einen hier nicht notwendigen Sicherheitsaufwand verlangt.

Die beiden ersten Stufen wurden zusätzlich auch mit  $^{35}S$  getestet. Dieses wurde als  $Sb_2S_3$  zugesetzt, das auf folgende Weise gewonnenen worden war: Aus einer tragerarmen Lösung von mit  $^{35}S$  markiertem Alkalisulfat wurde in einer speziellen Apparatur der Sulfat-Rest mit Phosphorsäure und  $SnCl_2$  zu  $H_2S$  reduziert und dieser dann in bekannter Weise zur Darstellung des  $Sb_2S_3$  verwandt.

Das Wismut-Isotop-210 wurde als Folgeprodukt des  $^{210}Pb$  aus einer alkalischen, mit Blei zusätzlich als Rückhaltegräte versetzten Rad-Lösung mit  $Fe(OH)_3$  als mechanischem Träger ausgefällt, in Gegenwart von Blei umgefällt und anschließend nach Zusatz von 10 mg Wismut durch Sulfid-Fällung in saurer Lösung vom Eisen getrennt. Die Chlorid-Verbindung wurde nach Auflösen des Sulfid-Niederschlags in Salpetersäure durch zweimaliges Abrauchen mit Salzsäure gewonnen.

Sämtliche Nuklide wurden auf radiochemische Reinheit durch Energiebestimmung und Kontrolle der Halbwerts-

zeit überprüft. Dieses geschah selbstverständlich auch mit den im Verlauf der Untersuchung erhaltenen Aktivitätspräparaten, da bei dergleichen chemischen Abreicherungsoperationen verständlicherweise die Gefahr der Isolierung geringer Fremdaktivität besteht.

Zur Untersuchung wurden dem Antimonchlorid 10 mg des zu überprüfenden Elementes mit bekannter spezifischer Aktivität zugegeben und das skizzierte Reinigungsverfahren für jedes Element getrennt vorgenommen. Die nach jeder Verfahrensstufe noch vorhandene Aktivität gab dann im Verhältnis zur Eingangsaktivität den Abreicherungsgrad der Reinigungsoperation an. Dabei ist jeweils auf ein Gramm Antimon-Metall bezogen worden. Die Ermittlung der Ausbeuten für die Stufen 3 und 4 (s. o.) war nur indirekt möglich, da die entsprechenden Produkte nicht genau stöchiometrisch zusammengesetzt sind. Der hierdurch in den betreffenden Stufen auftretende Fehler beträgt  $\pm 10\%$ .

Bei einer Ausgangsmenge von 137 g Antimon entsprechen die zugesetzten Mengen der Elemente Fe, Cu, Zn, As, Bi und auch S einem Gehalt von  $7 \cdot 10^{-3}\%$ ; wegen der geringen spezifischen Aktivität des vorhandenen Selens betrug der dotierte Selen-Gehalt  $1,6 \cdot 10^{-2}\%$ .

Die Aktivitätsbestimmungen: Die  $\gamma$ -Strahler  $^{59}Fe$ ,  $^{64}Cu$ ,  $^{65}Zn$ ,  $^{76}As$  sowie  $^{75}Se$  konnten infolge der zunächst vorhandenen hohen Impulsraten direkt in einem Bruchteil der zu prüfenden Substanzen gemessen werden. Die fortschreitende Abreicherung zwang später zur Erfassung der gesamten, noch vorhandenen Aktivität, die nach Zusatz des entsprechenden Trägerelementes durch eine übliche Fällungsoperation in dem jeweiligen Produkt als Niederschlag gesammelt und gemessen wurde<sup>4)</sup>.

Das  $\beta$ -strahlende Nuklid  $^{210}Bi$  wurde jeweils nach Zufügung einer gleichbleibenden Menge von Träger-Wismut aus alkalischer, tartrat-haltiger Lösung mit  $H_2S$  ausgefällt und unter einem Endfenster-Zählrohr gemessen.

Die Messung der relativ schwachen  $\beta$ -Strahlung des  $^{35}S$  wurde im  $2\pi$ -Zählrohr vorgenommen. Hierzu mußten zunächst die radioaktiven Schwefel-Verbindungen in den entnommenen Proben in Gegenwart einer bekannten Menge Sulfat als Träger in alkalischer, tartrat-haltiger Lösung mit  $H_2O_2$  in der Hitze zu Sulfat oxydiert werden. Die ausfallende Antimon-Verbindung wurde in schwach saurer Lösung mit erneutem Zusatz von etwas Weinsäure in Lösung gebracht, so daß anschließend die Fällung als  $BaSO_4$  (insgesamt 50 mg) in üblicher Weise möglich wurde.

In diesem Zusammenhang sei auch die Fehlerbreite der folgenden Werte diskutiert. Die aus der Aktivitätsmessung resultierenden Schwankungen überschreiten im allgemeinen nicht  $\pm 3\%$ ; in Fällen sehr geringer Aktivitätsraten kann die Fehlerbreite auch  $\pm 10\%$  erreichen. Diese Fehlerstreuung wird jedoch bei weitem von den Schwankungen übertroffen, die sich aus Änderungen von Versuchsbedingungen ergeben, wie sie bei Wiederholung der einzelnen Operationen auftreten, wenn nicht ganz sorgfältig auf gleiche Versuchsbedingungen geachtet wird. Dieses läßt sich aus einem Beispiel ersehen.

Aus Gründen der Übersicht und Platzersparnis erscheint es ratsam, die Ergebnisse der getrennt nach Elementen vorgenommenen Untersuchungen für die betreffende Reinigungsoperation zusammenzufassen und auf Grund der geschilderten Fehlerverhältnisse eine graphische Darstellung der Ergebnisse zu wählen.

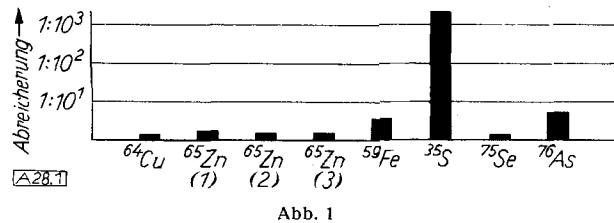
<sup>2)</sup> *E. Groschuff, Z. anorg. allg. Chem. 103, 164 [1918].*

<sup>3)</sup> Selbstverständlich gilt diese Art des Vorgehens nur für die hier angegebene Reihenfolge der Reaktionen.

<sup>4)</sup> Die Meßanordnung bestand aus einem Bohrloch-Szintillationszähler in Verbindung mit einem Strahlungsmesser (Siemens-GS-DMZ).

## 1. Reduktion des $SbCl_3$ zu $SbCl_5$

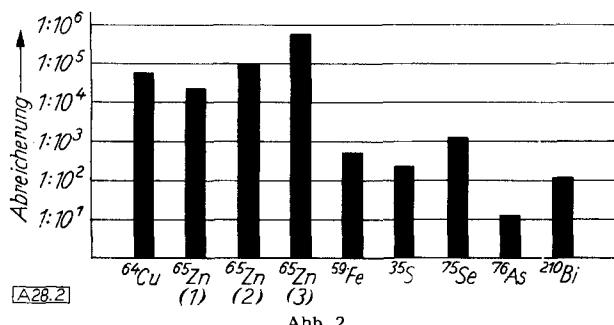
Arbeitsvorschrift: 50 g grob zerstoßenes Antimon wurden zunächst mit 21 g  $SbCl_3$  versetzt. Dieses diente allein der besseren Handhabung der Radionuklide, die jeweils mit dem  $SbCl_3$  in den Reinigungsgang gebracht wurden. Anschließend folgte die tropfenweise Zugabe des  $SbCl_5$  (ca. 175 g). Zur vollständigen Reduktion wurde 1 h am Rückflußkühler gekocht. Um den Austritt größerer Aktivitätsmengen in die Abluft zu vermeiden, waren an die Apparatur zwei Waschflaschen angeschlossen worden, von denen die erste Wasser, die zweite Natronlauge enthielt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden diese und die nächste Reinigungsstufe beim Zink mehrmals wiederholt.



Das Ergebnis gibt Abb. 1 wieder. Die starke Abreicherung des Schwefels in dieser Stufe läßt sich durch die Bildung leichtflüchtiger Verbindungen wie Schwefelwasserstoff, aber auch von Schwefelchloriden erklären. Für letzteres spricht der Befund, daß im Verbindungsstück zu den Waschflaschen bereits ein hoher Prozentsatz der Schwefel-Aktivität kondensierte und nachgewiesen werden konnte. Die Abreicherung des  $^{76}As$  dürfte durch die Flüchtigkeit von  $AsCl_3$  zu erklären sein; die Abreicherung der übrigen Radionuklide ist nicht ganz eindeutig, hier können Reduktion und Zementation am zugesetzten Antimon eine Rolle spielen.

## 2. Destillation des $SbCl_5$

Das nun vorliegende  $SbCl_5$  (ca. 240 g) wurde nach Abdekantieren vom überschüssigen Antimon in die Blase einer üblichen Destillationsapparatur gegeben und fraktioniert destilliert. Vorrund Nachlauf von jeweils etwa 35 g  $SbCl_5$  wurden verworfen. Die Hauptfraktion diente als Ausgangsmaterial für eine zweite Destillation.



Die Ergebnisse (Abb. 2) entsprechen im allgemeinen den Erwartungen. Die Zink-Werte 1 und 2 sind unter routinemäßigen, normalerweise als gleich angesehenen Destillationsbedingungen erhalten worden. Dennoch schwanken die Ergebnisse nahezu um den Faktor 4. Damit zeigt sich, daß solche Untersuchungen nur Richtwerte liefern, die in der Praxis nur bei peinlichst genauer Einhaltung und Reproduktion aller Versuchsdaten als verbindlich angesehen werden können. Der dritte Zink-Wert wurde nach einer bewußt langsam Destillation (Tropfgeschwindigkeit 15 bis 20 Tropfen/min) erhalten. Die geringe Abreicherung des Arsens muß wohl auf den niedrigen Siedepunkt des  $AsCl_3$  (130,4 °C) zurückzuführen sein.

Die nach der Destillation noch vorhandenen Radionuklidmengen waren teilweise so gering, daß vor den weiteren Operationen jeweils 1 mg an radioaktivem Eisen, Kupfer, Zink und Selen — die ersten wiederum als Chloride, letzteres elementar — zugesetzt werden mußten.

Das anschließende Aufchlorieren des dotierten  $SbCl_5$  hatte keine Aktivitätsverluste zur Folge, wie die Überprüfung eines kleinen Anteils des so erhaltenen  $SbCl_5$  zeigte.

## 3. Überführen von $SbCl_5$ in $HSbCl_6$ und deren Umkristallisation

Die Hauptmenge des gewonnenen  $SbCl_5$  (ca. 120 g) wurde vorsichtig mit konz. Salzsäure versetzt, um die kristalline Hexachlor-antimonsäure durch Unterkühlen zu erhalten. Umkristallisiert wurde in 90 ml konz. Salzsäure. Die Reinigungseffekte dieser in bezug auf Antimon verlustreichen Stufe gibt Abb. 3 wieder.

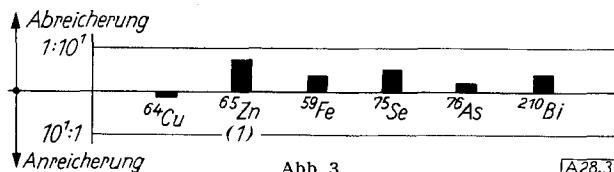


Abb. 3

Neben den niedrigen Abreicherungsquoten fällt auf, daß  $^{64}Cu$  sogar etwas angereichert wurde. Dies erklärt sich durch die ungünstige Relation von abgereicherter Kupfer-Menge zu „abgereicherter“ Antimon-Menge. Im übrigen bestätigt sich hier die in der Radiochemie bekannte Beobachtung, daß solche Fällungen eine Reihe von Elementen vor allem in Bereichen geringer Konzentration mitreißen, was u. a. Sandell zu einer Warnung vor dem Überschätzen des Reinigungseffektes solcher Operationen veranlaßt<sup>5</sup>).

## 4. Hydrolyse der $HSbCl_6$ zu $Sb_2O_5 \cdot aq$

Die gewonnene Hexachlor-antimonsäure wurde in 1 l bidestilliertem Wasser gelöst und mit konz. Ammoniak zur Hydrolyse bei einem  $p_H$ -Wert von 3 bis 4 versetzt. Das ausgefällte  $Sb_2O_5 \cdot aq$  wurde nach 1 h abfiltriert, mit heißem Wasser sorgfältig gewaschen, erst mit Aceton und anschließend bei 120 °C getrocknet. Die erzielten Abreicherungen der vorgegebenen Verunreinigungen sind in Abb. 4 zusammengestellt.

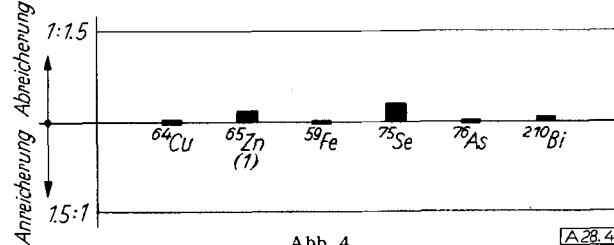


Abb. 4

Die schwachen Reinigungseffekte bei nur einem Teil der überprüften Elemente zeigen erneut, daß solche Prozesse meist quantitatives Mitreißen bewirken (Mitfällungsanreicherungen, „scavenger“-Operationen). Allerdings muß bemerkt werden, daß der  $p_H$ -Wert der Lösung von starkem Einfluß ist, da z. B. bei der Hydrolyse des Arsens in starker saurem Milieu die Reinigungseffekte weitaus größer sind, wie in gleicher Weise Untersuchungen bei der Hydrolyse von  $AsCl_3$  zeigten.

## 5. Reduktion des $Sb_2O_5$ zu $Sb_2O_4$

Da für die Reduktion zu Antimonmetall  $Sb_2O_4$  günstigere Bedingungen bietet als  $Sb_2O_5$ , wurde zunächst das getrocknete Antimonpentoxyd in einem bedeckten  $Al_2O_3$ -Tiegel durch zweistündiges Tempern bei 800 bis 900 °C in  $Sb_2O_4$  überführt. Die erzielten Abreicherungen gibt Abb. 5 wieder.

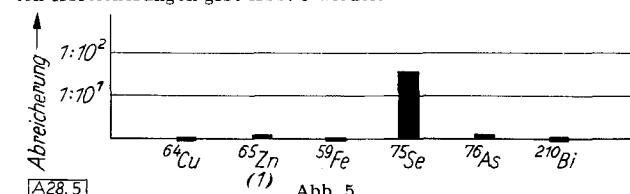


Abb. 5

<sup>5</sup> E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3. Aufl. S. 32, New York, 1959.

Erwartungsgemäß sind die Leitisotope des Eisens, Kupfers und Wismuts nicht abgereichert. Selen erfährt eine merkliche Minderung, die ebenfalls erklärlich ist. Dagegen überraschen die geringe Verdampfung des sicherlich als Oxyd vorliegenden Arsen und die, wenn auch nicht bedeutende Entfernung des Zinks, das möglicherweise als adsorbiertes  $ZnCl_2$  verflüchtigt wurde. Die abgereicherten Nuklide sind im  $Sb_2O_4$  inhomogen verteilt.  $^{65}Zn$  und  $^{75}Se$  wurden bevorzugt aus der oberen Tiegelzone abgereichert, während bei  $^{76}As$  eine deutliche Verarmung in der Nähe des Tiegelbodens festzustellen war.

## 6. Reduktion von $Sb_2O_4$ zu Sb-Metall

Diese Reaktion wurde im  $Al_2O_3$ -Schiffchen bei durchschnittlich 530 bis 580 °C im  $H_2$ -Strom vorgenommen. Beim Testen des Zinks wurde für ca. 20 Minuten die Temperatur über den Schmelzpunkt des Antimons erhöht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 wiedergegeben.

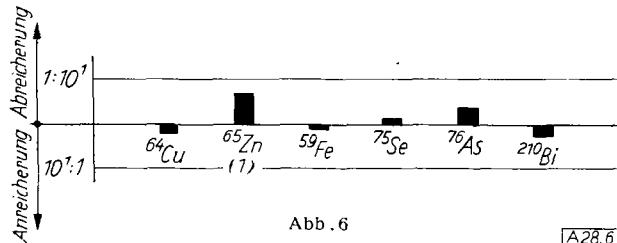


Abb. 6

[A 28.6]

Die Anreicherung von Eisen, Kupfer und Wismut erklärt sich aus der unter den gegebenen Bedingungen schon merklichen Flüchtigkeit des Antimons. Überraschend ist die relativ geringe Abreicherung von Arsen und Selen in Anbetracht der Flüchtigkeit dieser Elemente bzw. ihrer Oxyde. Die Entfernung des Zinks dürfte durch die kurzzeitige Erhöhung der Temperatur über den Schmelzpunkt des Antimons hinaus wesentlich beeinflußt sein.

## Gesamtergebnis

Faßt man die Reinigungsoperationen als zusammenhängenden Reinigungsgang auf, so können die Einzelergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengestellt werden. Allerdings ist die bei einigen Elementen notwendige

Nachdotierung zu berücksichtigen, so daß der dadurch verursachte rückläufige Konzentrationssprung nicht den wahren Verhältnissen eines kontinuierlichen Reinigungsganges entspricht. Die an den nachdotierten Stellen in praxi vorhandenen, um Zehnerpotenzen geringeren Konzentrationen können andere Verteilungsverhältnisse zur

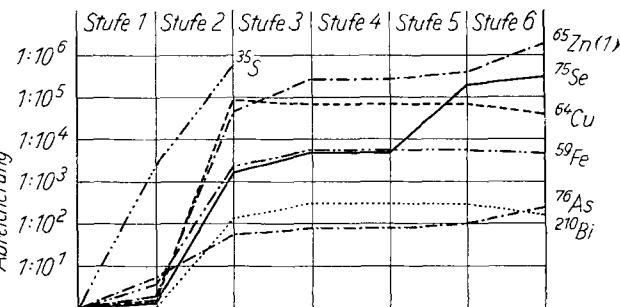


Abb. 7

1. Stufe: Reduktion von  $SbCl_5$  zu  $SbCl_3$
2. Stufe: Destillation von  $SbCl_3$
3. Stufe: Darstellung von  $HSbCl_4$ ; Umkristallisation
4. Stufe: Hydrolyse zu  $Sb_2O_5$  aq.
5. Stufe: Teilreduktion zu  $Sb_2O_3$
6. Stufe: Reduktion zu met. Sb

Folge haben, da zunächst untergeordnete Effekte zu dominieren beginnen (Adsorptionserscheinungen u. ä.). Demgegenüber kann zu dem hier vorliegenden Fall gesagt werden, daß die der Nachdotierung folgenden Fällungen ( $HSbCl_4$ , Hydrolyse) immer starke Mitreißeffekte zeigen und die beiden Reduktionsstufen diesbezüglich relativ unabhängig von der Konzentration sind. So sei in Abb. 7 trotz obiger Einschränkung eine graphische Gesamtdarstellung der einzelnen Abreicherungsfaktoren gegeben.

Dr. Iwantscheff danken wir für das die Arbeit fördernde Interesse, Herrn Liebisch für die sorgfältige Ausführung der chemischen Operationen.

Eingegangen am 14. Januar 1960 [A 28]

## Zuschriften

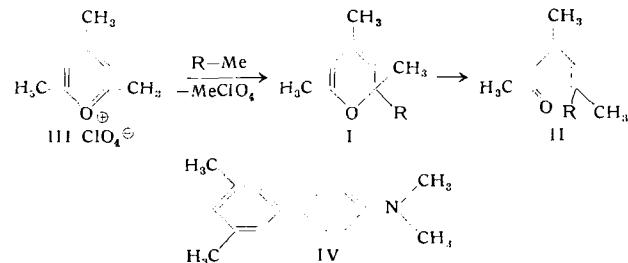
### Ungesättigte Ketone aus Pyrylium-Verbindungen

Von Dr. G. KÖBRICH

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Pyrylium-Verbindungen reagieren gern mit nucleophilen Reagenzien, wobei primär Pyran-Derivate (entspr. I) entstehen, die je nach Substituenten und Reaktionsbedingungen cyclische Folgeprodukte liefern können. Offenkettige, ungesättigte Ketone (entspr. II) wurden als Zwischenverbindungen bisher nur in einem Falle<sup>1</sup>) nachgewiesen.

Aryl-Dienone lassen sich rein erhalten, indem man sie den aus Pyryliumsalzen und Aryl-Grignard-Verbindungen bei tiefer Temperatur entstehenden Reaktionsgemischen als Semicarbazone entzieht. Z. B. gibt III mit Phenyl-lithium oder Phenyl-magnesium-



bromid 4-Methyl-6-phenylheptadien-3,5-on-2 (II, R =  $C_6H_5$ ).  $K_{p,1,5}$  108 °C (2,4-Dinitrophenyl-hydrazone Fp 150–151 °C). Mit p-Dimethylamino-phenyl-lithium (R = p- $C_6H_4N(CH_3)_2$ ) entsteht

hauptsächlich IV (Fp 56,5–57,5 °C). Die Frage einer Tautomerie I  $\rightleftharpoons$  II, sowie die sich ergebende präparative Konsequenz werden z. Zt. untersucht. Eingegangen am 7. April 1960 [Z 911]

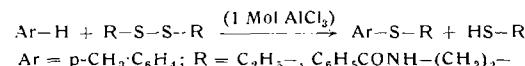
<sup>1)</sup> K. Hafner u. W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 [1958].

### Friedel-Craftssche Reaktion mit aliphatischen Disulfiden

Von Prof. Dr. H. BEHRINGER  
und Dipl.-Chem. K. KUCHINKA

Organisch-chemisches Institut der Universität München

Wir fanden, daß primäre aliphatische Disulfide der Friedel-Craftsschen Reaktion unterworfen werden können, wobei gemischt aliphatisch-aromatische Thioäther entstehen:



Bei der Umsetzung von N,N'-Diacetyl-cystinäthylester mit Brombenzol oder Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ließ sich papierchromatographisch die Entstehung von S-(p-Bromphenyl)- bzw. S-(p-Tolyl)-cystein, R-S-CH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)-COOH (R = p-Br- $C_6H_4-$ , p-CH<sub>3</sub>- $C_6H_4-$ ), nachweisen, welche bei der sauren Hydrolyse der Ansätze offenbar aus den Mercaptursäure-estern entstanden waren.

In der hohen elektrophilen Aktivität der polarisierten Disulfid-Bindung, welche in diesem Reaktionstyp zum Ausdruck kommt, sehen wir eine Möglichkeit für den wichtigsten Schritt im Mecha-