

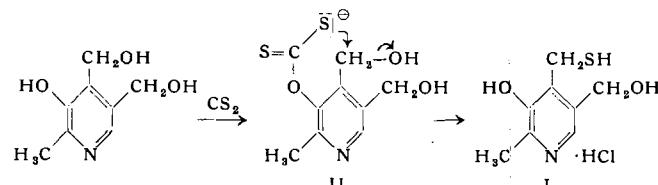
4-Pyridoxthiol (4-Thioadermin)

Von Doz. Dr. ULRICH SCHMIDT
und Dipl.-Chem. G. GIesselmann

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Im Zusammenhang mit Überlegungen über die Rolle des Pyridoxalophosphats bei der Umsetzung schwefelhaltiger Aminosäuren¹⁾ synthetisierten wir 4-Pyridoxthiol I. Im Vitamin B₆-Test mit *Saccharomyces carlsbergensis* ist I nicht aktiv. Unlängst wurde in hitzesterilisierter Kondensmilch ein schwefelhaltiges B₆-Derivat nachgewiesen²⁾, das sich als 4-Pyridoxthiol-Disulfid erwies³⁾ und sich leicht zu I reduzieren ließ. Dieser Befund veranlaßt uns, über die vor einem Jahr gefundene Synthese⁴⁾ von I zu berichten.

I bildet sich in einfacher Reaktion und guter Ausbeute beim Kochen von Pyridoxol mit CS₂ in alkalischer Lösung. Wir vermuten, daß zuerst das Xanthogenat II und daraus durch intramolekulare Benzylierung der cyclische Xanthogensäureester entsteht. Letzterer hydrolysiert im alkalischen Medium zu I. Auf Saligenin übertragen, ergab diese Reaktion in schlechterer Ausbeute (40%) Thiosaligenin. Zum 5-Phosphorsäureester von I führte dessen direkte Phosphorylierung mit 85-proz. H₃PO₄/P₂O₅ (1:3:1) und Abtrennung des überschüssigen Phosphorylierungsgemisches mit Amberlit IR 45.



50 g Pyridoxol-hydrochlorid, 50 g NaOH, 75 ml CS₂ und 500 ml Äthanol werden unter N₂ 5 h gekocht. Man säuert mit konz. HCl stark an, dampft auf dem Wasserbad i.Vac. zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit 750 ml kochendem Äthanol. Nach Zusatz von Äther zum Filtrat kristallisiert beim Erkalten 35 g I. Aus Eisessig oder Äthanol farblose Kristalle, Fp 176–178 °C.

Eingegangen am 12. August 1960 [Z 955]

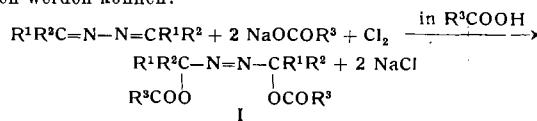
¹⁾ B. Flaschenträger u. E. Lehnhartz: Physiologische Chemie. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, Bd. II, 2b S. 754. — ²⁾ F. W. Bernhart, E. D'Amato u. R. M. Tomarelli, Archiv Biochemistry 88, 267 [1960]. — ³⁾ G. Wendt u. F. W. Bernhart, ebenda 88, 270 [1960]. — ⁴⁾ DBP.-Anmeldung vom 24. 9. 1959, Erf.: U. Schmidt.

Darstellung von α,α' -Diacyloxy-azoalkanen^{*)}

Von Dr. E. BENZING

Monsanto Research SA., Zürich

Einige α,α' -Diacyloxy-azoalkane (I) wurden bereits aus α,α' -Dichlor-azoalkanen dargestellt durch Reaktion mit Silbersalzen von Carbonsäuren in inertem Lösungsmittel¹⁾ oder durch Umsetzung mit Natriumsalzen von Carbonsäuren in den Säuren selbst^{2,3)}. Nun wurde gefunden, daß I einfacher und in besseren Ausbeuten aus Ketazinen direkt nach der folgenden Gleichung erhalten werden können:



Man löst vier Äquivalente (100 % Überschuß) des Natriumsalzes in der gerade erforderlichen Menge wasserfreier Säure, gibt ein Äquivalent Ketazin zu und leitet unter Röhren bei 10–20 °C ein Äquivalent Chlor ein. Bereits während des Einleitens fällt Kochsalz aus. Die Reaktion wird durch 1/2-stündiges Röhren bei 20 °C zu Ende geführt. Zur Aufarbeitung gießt man entweder in die 5- bis 8-fache Menge Eiswasser und extrahiert mit Äther, oder man destilliert zunächst die Hauptmenge der Säure ab (die direkt in neue Ansätze eingesetzt werden kann), setzt dann Äther zu und filtriert von Kochsalz und überschüssigem Natriumcarboxylat. Aus der Ätherlösung werden die I durch Destillation oder Kristallisation erhalten. Die Tabelle zeigt einige neue, so dargestellte Verbindungen.

I sind gelbe Öle oder weiße Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Ihre UV-Maxima liegen bei

R ¹	R ²	R ³	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	n _D 1.4320	Ausb. [%]
CH ₃	CH ₃	H	40/0,1		1.4320	75
CH ₃	C ₂ H ₅	H	79/0,4		1.4445	45
CH ₃	i-C ₄ H ₉	H	93/0,4		1.4486	54
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	89/0,25	100	1.4530	57
—(CH ₂) ₅ —		H		103		27
CH ₃	CH ₃	CH ₃ —(CH ₂) ₃ —		58		79
—(CH ₂) ₇ —		C ₂ H ₅				32

353–364 m μ mit Extinktionen von 23–31. Die α,α' -Diacyloxy-azoalkane sind empfindlicher gegen saure Hydrolyse⁴⁾ als die Derivate der übrigen Carbonsäuren. Hierauf ist bei ihrer Darstellung zu achten.

Eingegangen am 16. August 1960 [Z 957]

^{*)} Kurze Originalmitteilung, die anderenorts nicht mehr veröffentlicht wird. — ¹⁾ St. Goldschmidt u. B. Acksteiner, Liebigs Ann. Chem. 618, 173 [1958]. — ²⁾ E. Benzing, Chimia 13, 89 [1959]. — ³⁾ E. Benzing, Liebigs Ann. Chem. 631, 1 [1960]. — ⁴⁾ E. Benzing, ebenda 631, 10 [1960].

Die Umsetzung des Thionyltetrafluorides mit Ammoniak. Polymeres Sulfanurfluorid

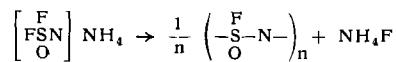
Von Prof. Dr. F. SEEL^{*)} und Dipl.-Chem. G. SIMON
Laboratorium für unorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Thionyltetrafluorid, das durch Erhitzen seiner Arsenpentfluorid-Additionsverbindung, SOF₄·AsF₅¹⁾, mit Kaliumfluorid sehr rein und frei von anderen Schwefel-Fluor-Verbindungen hergestellt werden kann, reagiert mit Ammoniak im Molverhältnis 1:4 zu einem farblosen Stoffgemisch, das außer Ammoniumfluorid das Ammoniumsalz einer bisher unbekannten Säure, F₂(SO)NH, enthält, deren Molekül isoelektronisch mit der Perchlorsäure- und Fluorsulfonsäure-Molekül ist:



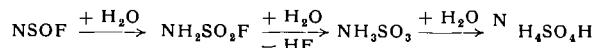
Analytisch läßt sich zeigen, daß in dem Produkt pro Schwefelatom drei Ammonium-Ionen enthalten sind; ein Stickstoffatom erscheint erst nach dem Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure als Ammonium-Ion. Die zunächst noch stärker als beim Fluorsulfonat-Ion gehemmte Bariumsulfatfällung wird durch salpetrige Säure ausgelöst. Hieraus ist zu schließen, daß das vierte Stickstoffatom an Schwefel gebunden ist.

Beim Versuch, die Substanzen durch Sublimation zu trennen, tritt eine weitere Abspaltung von Ammoniumfluorid ein, und es bleibt polymeres Sulfanurfluorid als viscose, farblose Masse zurück:



Polymeres Sulfanurfluorid ist ein Analogon des isoelektronischen polymeren Phosphornitritfluorids, (NP₂F₅)_n. Sulfanurchlorid wurde bisher nur als Trimeres beschrieben²⁾.

Polymeres Sulfanurfluorid löst sich nur schwer und erst nach längerem Kochen in Wasser; die Lösung reagiert zunächst neutral.



Offensichtlich hebt sich also bei der Hydrolyse der erste Schritt, die Bildung des gegenüber Wasser relativ beständigen Amidosulfonäurefluorids³⁾, deutlich ab.

Thermisch läßt sich polymeres Sulfanurfluorid zu Oligomeren spalten. Primäre Amine bilden mit Thionyltetrafluorid die im Aminüberschuß leicht löslichen Ester der Säure F₂(SO)NH.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Eingegangen am 20. August 1960 [Z 959]

^{*)} Neue Adresse: Institut für anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken. — ¹⁾ F. Seel u. O. Detmer, Angew. Chem. 70, 163 [1958]; Z. anorg. allg. Chem. 301, 113 [1959]. — ²⁾ A. V. Kirjanow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR Abt. chem. Wiss. 1950, 426; J. allg. Chem. (russ.) 22, 88 [1952]; M. Goehring, J. Heinke, H. Matz u. G. Roos, Z. anorg. allg. Chem. 273, 200 [1953]; M. Goehring u. H. Matz, Z. Naturforsch. 9b, 567 [1954]. — ³⁾ R. Appel u. W. Senkpiel, Angew. Chem. 70, 572 [1958]; H. Jonas u. D. Voigt, ebenda 70, 572 [1958].