

Tabelle 1. Absorption einiger Alkohole im nahen Infrarot [5].

	Frequenz [cm ⁻¹]
<i>primäre Alkohole</i>	7090–7115
Methanol	7115
Äthanol	7090
1-Propanol	7095
1-Butanol	7095
1-Pentanol	7095
Isoamylalkohol	7105
N-Methyl-aminoäthanol	7100
2-Amino-2-methylpropan-1-ol	7100
<i>sekundäre Alkohole</i>	7067–7078
2-Propanol	7070
2-Butanol	7075
Cyclohexanol	7075
1-Aminopropan-2-ol	7078
Sedamin	7067
Samandarin	7074
Cholesterin	7070
<i>tertiäre Alkohole</i>	7042–7053
Trimethylcarbinol	7050
Triphenylcarbinol	7051
1-Phenylcyclohexan-1-ol	7042
1-Phenylcyclopentan-1-ol	7043
Methyl-äthyl-phenyl-carbinol	7049
Dimethyl-äthyl-carbinol	7053

Die geringen Frequenzunterschiede erfordern sehr sorgfältiges, langsames Registrieren im Bereich der Bande. Das Bandenmaximum wird am Frequenzzählwerk abgelesen, andernfalls können Verschiebungen von 5 bis 10 cm⁻¹ auftreten. Die angegebenen Frequenzen wurden in 1- bis 5-proz. Lösungen in spektroskopisch reinem CCl₄ gemessen. Die Konzentration der Lösungen war ohne Einfluß auf die Bandenlage.

Eingegangen am 3. Februar 1964 [Z 664]

[1] L. J. Bellamy: Infrared Spectra of Complex Molecules. Verlag Methuen u. Co., London 1958, S. 96.

[2] R. F. Goddu u. D. Delker, Analytic. Chem. 32, 140 (1960).

[3] W. Kaye, Spectrochim. Acta 6, 257 (1954).

[4] O. H. Wheeler, Chem. Reviews 59, 629 (1959).

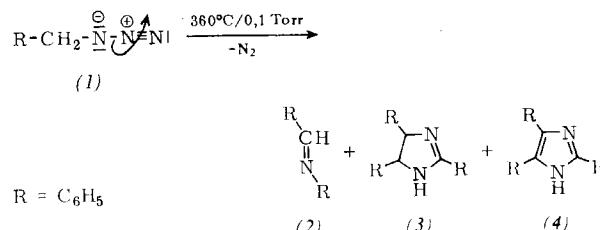
[5] Perkin-Elmer, Modell 125.

Pyrolyse von Benzylazid in der Gasphase

Von Dr. R. Kreher und Dipl.-Ing. D. Kühlung

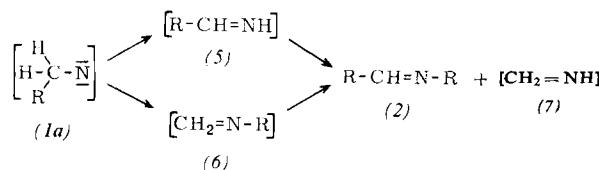
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Die thermische Zersetzung von Aziden wird entscheidend durch das Lösungsmittel beeinflußt [1]. Wir untersuchten deshalb die Pyrolyse des Benzylazids (1) in der Gasphase bei 360 °C/0,1 Torr mit Stickstoff als Inertgas. Chromatographisch konnten wir bisher isolieren: Benzalanilin (2), Fp = 53–54 °C, 20 % Ausbeute; 4,5-Dihydro-2,4,5-triphenylimidazol (3) (Pikrat: Fp = 258 °C), 29 % Ausbeute und 2,4,5-Triphenyl-imidazol (4), Fp = 274–275 °C, 12 % Ausbeute.



Die Bildung von (2) ist zu verstehen, wenn man annimmt, daß sich Benzylaziden (1a) sowohl zu Benzalimin (5) isomerisiert als auch in Methylenanilin (6) umlagert. Die Azo-

methine (5) und (6) bilden (2), wobei Methylenamin (7) als leichtflüchtige Komponente verdrängt wird.



Die Verbindung (3) entsteht wahrscheinlich nicht unmittelbar aus (1a), sondern aus (5), da Benzaldehyd unter vergleichbaren Bedingungen in einer NH₃-Atmosphäre gleichfalls (3) bildet [2], das als Pikrat charakterisiert wurde [3]. Aus (3) entsteht (4) offenbar durch Dehydrierung.

Nach diesen vorläufigen Ergebnissen stabilisiert sich Benzylazid vorwiegend durch Wasserstoffverschiebung zu Benzalimin (5), das zu (2), (3) und (4) weiterreagiert [4]. Die Wanderung des Phenylrestes, bei der das nicht faßbare Methylenanilin (6) entsteht, tritt dagegen nur untergeordnet ein; sie bestimmt die Menge an (2).

Eingegangen am 5. Februar 1964 [Z 665]

[1a] Th. Curtius u. G. Ehrhart, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1559 (1922); [1b] Th. Curtius u. W. Klavehn, J. prakt. Chem. 125, 464 (1930); [1c] Th. Curtius u. K. Raschig, ibid. 125, 466 (1930).

[2] Die Bildung von (3) aus (5) wurde auch in flüssigem NH₃ beobachtet. Vgl. H. Smith: Organic Reactions in Liquid Ammonia. Interscience, New York-London 1963, Bd. I/2, S. 286.

[3] D. Kühlung, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1963.

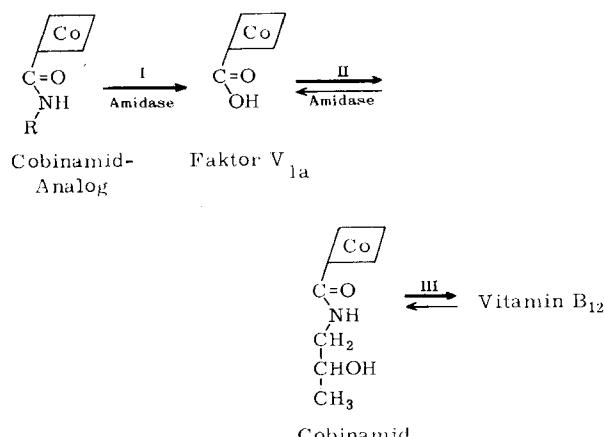
[4] (4) wurde auch bei der thermischen Zersetzung von Benzylazid in Bernsteinsäureester [1c] erhalten neben einer Verbindung vom Fp = 229 °C. Diese Substanz ist nicht 1-Benzyl-2,5-diphenyl-1,3,4-triazol, da ein von uns nach R. Stollé u. K. Thomä, J. prakt. Chem. 73, 288 (1906), dargestelltes analysenreines Präparat bei 219 °C schmolz.

Spaltung der f-Säureamidbindung in Vitamin-B₁₂-Analogen durch Propionibacterium shermanii

Von Doz. Dr. W. Friedrich und Dr. E. König
unter Mitarbeit von Waltraud Sandeck

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Hamburg

Bei der Biosynthese von Analogen des Vitamins B₁₂ [1] in *Propionibacterium shermanii* aus Cobinamid-Analogen, die im Alkanolaminteil fluoriert sind, wird bei Verwendung kobaltfreier Medien manchmal praktisch das gesamte Ausgangsmaterial in Vitamin B₁₂ umgewandelt. Das ist besonders deutlich, wenn 1-Amino-2-hydroxy-2-(o-fluorophenyl)-äthan, 1-Amino-2-hydroxy-2-(p-fluorophenyl)-äthan oder 1-Amino-2-hydroxy-3,3,4,4,5,5-heptafluorpentan den Alkanolaminteil bilden.



Offenbar bildet *P. shermanii* eine Amidase, die das Cobinamid-Analog zu Faktor V_{1a} [2] spaltet und diesen dann zu Vitamin B₁₂ umwandelt.

Die Umwandlung von Faktor V_{1a} in Cobinamid und Vitamin B₁₂ wurde bereits früher beobachtet [3].

Um zu prüfen, ob die Amidase auch Cobinamid in Faktor V_{1a} umwandeln kann, d. h. ob Reaktion II reversibel ist, setzten wir Fermentationsansätzen mit *P. shermanii* Faktor V_{1a} und ⁶⁰Co-Cobinamid zu und brachen die Versuche zu verschiedenen Zeiten ab. Die Reversibilität der Reaktion II sollte sich darin äußern, daß Faktor V_{1a} radioaktiv wird.

Die Gäransätze enthielten je 7,2 g Maisquellwasser, 10 g Glucose und ca. 90 ml Leitungswasser. Nach einer Gärdauer von 5 Tagen Zusatz von 2 mg Faktor V_{1a} und 30 nC ⁶⁰Co-Cobinamid. Nach weiteren 12, 24, 36, 48 und 60 h Abbruch der Versuche, Aufarbeitung und papierchromatographische Trennung der Corrinoide [4], Messung der Radioaktivität.

Die ⁶⁰Co-Markierung erscheint zunächst vor allem im Vitamin B₁₂, d. h. die Reaktion III läuft nach rechts. Später erscheint die meiste Radioaktivität im Faktor V_{1a} [5], was auf die Reversibilität der Reaktionen II und III hinweist. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß zur Darstellung von ⁶⁰Co-Faktor V_{1a} sowohl vom ⁶⁰Co-Cobinamid als auch vom ⁶⁰Co-B₁₂ (und nicht markiertem Faktor V_{1a}) ausgegangen werden kann [6].

Eingegangen am 30. Januar 1964 [Z 662]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Zur Chemie und Biochemie des Vitamins B₁₂ und seiner Analogen vgl. *W. Friedrich u. K. Bernhauer* in [4]; *K. Bernhauer, O. Müller u. F. Wagner*, Angew. Chem. 75, 1145 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck; *R. Bonnett*, Chem. Rev. 63, 573 (1963).

[2] *K. Bernhauer, H. Dellweg, W. Friedrich, G. Gross, F. Wagner u. P. Zeller*, Helv. chim. Acta 43, 693 (1960).

[3] *K. Bernhauer, E. Becher, G. Gross u. G. Wilharm*, Biochem. Z. 332, 562 (1960).

[4] *W. Friedrich u. K. Bernhauer*, in *K. F. Bauer*: Medizinische Grundlagenforschung, Thieme, Stuttgart 1959, Bd. II, S. 661.

[5] ca. 10000 I.p.M./mg Faktor V_{1a}.

[6] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, Dr. E. E. Gabbe für die Messung der Radioaktivität.

Synthese von Penicillamin-carbonamid und Penicillamin-thiocarbonamid aus Thiazolidin-4-carbonsäureamiden bzw. -4-thiocarbonäureamiden

Von Prof. Dr. F. Asinger, Dr. W. Schäfer und
Dipl.-Chem. E.-Chr. Witte

Institut für Technische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

An die Azomethinbindung vieler Δ^3 -Thiazoline [1] läßt sich bei Raumtemperatur gasförmige Blausäure glatt anlagern [2]. Die dabei gebildeten, bisher unbekannten Thiazolidin-4-nitrile (1) sind in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad sowie von Art und Zahl der Substituenten in 2- und 4-Stellung mehr oder minder, stets aber in Form ihrer Hydrochloride stabil (Tabelle 1).

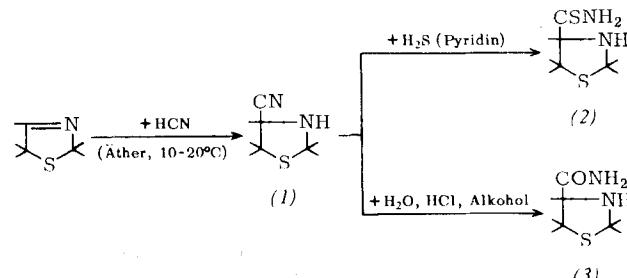
Sie reagieren mit H_2S bei 0 bis 10 °C zu den bisher unbekannten, farblosen Thiazolidin-4-thiocarbonäureamiden (2). Die Ausbeuten liegen dabei um so höher, je weniger die 2-Stellung substituiert ist (Tabelle 1). Bei 4-substituierten Nitrilen ist die H_2S -Anlagerung noch nicht gelungen. Mit alkoholisch-wäßriger HCl bilden sich aus den Nitrilen die Hydrochloride der Thiazolidin-4-carbonsäureamide (3) (vgl. Tabelle 1).

Hydrolytische Ringspaltung der Thiocarbonäureamide (2) mit 2 N HCl führt in hoher Ausbeute zu α -Amino- β -mercapto-thiocarbonäureamiden und Oxoverbindungen. Aus

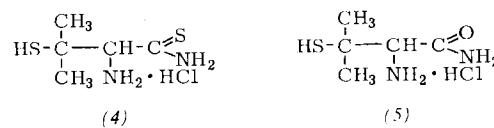
Tabelle 1. Thiazolidin-4-nitrile (1), -thiocarbonäureamide (2) und -carbonsäureamide (3).

Δ^3 -Thiazolin	Ausb. [%]	(1)	(2)		Ausb. [%]	Fp [°C]
		Ausb. [%]	Fp [°C]			
5,5-Dimethyl-	88	57,5 (144) [*]	79	162	72	177–178 (222)
2,5,5-Trimethyl-	92	58	74	171		
2-Isopropyl-5,5-dimethyl-	96	31	62	117	98	97 (236)
2-Phenyl-5,5-dimethyl-	88	109 (167–169)	25	155		
2,2,4-Trimethyl-	93	54			76	148 (236)
2,2,5,5-Tetramethyl-	94	73 (171)	54	171	47	148 (204–205)
2,2-Diäthyl-5,5-dimethyl-	97	37	34	174		
2,2-Pentamethylen-5,5-dimethyl-	92	54 (185)	26	177	74	138 (232)
2,2,4-Triäthyl-5-methyl-	94	70				

[*] In Klammern: Fp der Hydrochloride.



2,2,5,5-Tetramethyl-thiazolidin-4-thiocarbonäureamid erhielten wir quantitativ das bisher nicht zugängliche α -Amino- β -mercapto-thiosovaleriansäureamid als Hydrochlorid (4) (Penicillamin-thiocarbonamid-hydrochlorid, Fp = 169 °C).



Ähnlich ergibt die Hydrolyse von 2,2,5,5-Tetramethyl-thiazolidin-4-nitril-hydrochlorid über das 4-Carbonamid quantitativ das bisher nicht beschriebene α -Amino- β -mercapto-isovaleriansäureamid-hydrochlorid (5) (Penicillamin-carbonamid-hydrochlorid, Fp = 235 °C).

Eingegangen am 14. Februar 1964 [Z 666]

[1] *F. Asinger u. M. Thiel*, Angew. Chem. 70, 667 (1958).

[2] Vgl. [1], S. 677.

Reaktivitäten der Siloxanbindung bei acidolytischer Spaltung

Von Dr. K. Damm, Dr. D. Gölitz und Prof. Dr. W. Noll

Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.-G., Leverkusen

Niederpolymere, lineare und cyclische Methyl- und Phenyl-polysiloxane werden in methanolischer Lösung durch 0,02 N Jodwasserstoff gespalten:

