

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-thiocarbonamiden

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).

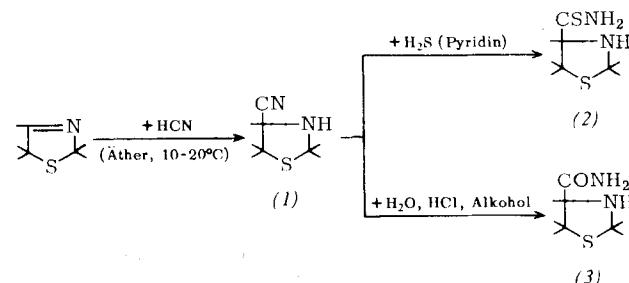
Sie reagieren mit H_2S bei 0 bis 10 °C zu den bisher unbekannten, farblosen Thiazolidin-4-thiocarbonamiden (2). Die Ausbeuten liegen dabei um so höher, je weniger die 2-Stellung substituiert ist (Tabelle 1). Bei 4-substituierten Nitrilen ist die H_2S -Anlagerung noch nicht gelungen. Mit alkoholisch-wässriger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

Hydrolytische Ringspaltung der Thiocarbonamide (2) mit 2 N HCl führt in hoher Ausbeute zu α -Amino- β -mercapto-thiocarbonamiden und Oxoerbindungen. Aus

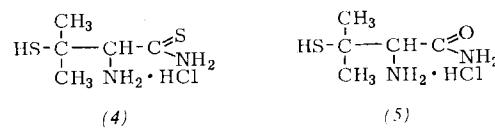
Tabelle 1. Thiazolidin-4-nitrile (1), -thiocarbonamide (2) und -carbonsäureamide (3).

Δ^3 -Thiazolin	(1)		(2)		(3)	
	Ausb. [%]	Fp [°C]	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-thiocarbonamid erhielten wir quantitativ das bisher nicht zugängliche α -Amino- β -mercapto-thioisovaleriansäureamid 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).

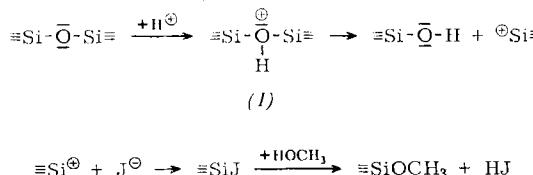
[2] Vgl. [1], S. 677.

Reaktivitäten der Siloxanbindung bei acidolytischer Spaltung

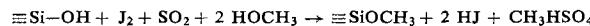
Von Dr. K. Damm, Dr. D. Gölitz und Prof. Dr. W. Noll

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

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



Die Reaktion läßt sich durch Titration der Silanolgruppen mit Karl-Fischer-Reagens quantitativ verfolgen [1]:

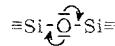


Da diese Titration der Silanolgruppe sehr viel schneller abläuft als die Spaltung der Siloxanbindung (siehe Tabelle 1), kann die Geschwindigkeit der Spaltung quantitativ verfolgt werden. Danach ist die saure Spaltung der Siloxanbindung eine Reaktion erster Ordnung, d. h. der Zerfall des Oxo-nium-Komplexes (1) ist geschwindigkeitsbestimmend.

Tabelle 1. Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) und Zerfallskonstanten (k) der sauren Spaltung verschiedener Organopolysiloxane.

Organopolysiloxan (Silanole zum Vergleich)	Abkürzung [2]	$t_{1/2}$ [Std.]	$k \cdot 10^3$ [Std. $^{-1}$]
Diphenylsilanol	—	0,05	—
Diäthylsilanol	—	0,05	—
Hexamethylcyclotrisiloxan	D ₃ Me	0,44	1575
Hexaphenylcyclotrisiloxan	D ₃ Ph	21,5	32
Hexamethylsiloxan	M ₂ Me	36	19
Octamethylcyclotetrasiloxan	D ₄ Me	175	3,96
Decamethylcyclopentasiloxan	D ₅ Me	310	2,2
Octamethyltrisiloxan	MDMMe	780	0,9
Dodecamethylcyclohexasiloxan	D ₆ Me	1000	0,6
Octaphenylcyclotetrasiloxan	D ₄ Ph	∞	0

Die beträchtlichen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit weisen auf sehr verschiedene Festigkeiten der Siloxanbindungen hin. Sie können teilweise dadurch gedeutet werden, daß durch verschiedenartige Substitution (D₃Me \gg D₃Ph; D₄Me $>$ D₄Ph; M₂Me $>$ MDMMe) am Silicium oder durch Valenzwinkeldeformation (D₃Me $>$ D₄Me; D₃Ph \gg D₄Ph) die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mehr oder weniger zur Bildung von $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteilen herangezogen werden:



Je mehr dies der Fall ist, um so langsamer spalten die Siloxane bei elektrophilem Angriff eines Protons (z. B. D₆Me oder D₄Ph).

Auch in Kieseläure-Xerogelen lassen sich reaktive Siloxanbindungen durch Titration im Anschluß an eine acidolytische Spaltung quantitativ bestimmen. An einem Xerogel [3], das 4 Stunden auf 200 °C erhitzt worden war, konnte nachgewiesen werden, daß nahezu alle durch Kondensation entstandenen Siloxanbindungen so reaktiv sind, daß sie acidolytisch gespalten werden.

Eingegangen am 6. Februar 1964 [Z 659]

[1] Die Karl-Fischer-Titration wurde automatisch unter Anwendung der Dead-Stop-Endpunktbestimmung durchgeführt und die Titrationskurve von einem Schreiber aufgezeichnet.

[2] DMe = (CH₃)₂SiO; MMe = (CH₃)₃SiO_{1/2}; DPh = (C₆H₅)₂SiO. Vgl. W. Noll: Chemie und Technik der Silicone. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960, S. 3.

[3] Kieselgel der Firma Herrmann, Köln, Fraktion < 10 μ.

Allyl-bis-cyclopentadienyl-titan(III) und -vanadium(III)

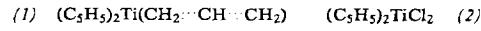
Von Drs. Hendrik A. Martin und Prof. Dr. F. Jellinek

Laboratorium voor anorganische chemie,
Rijksuniversiteit te Groningen (Niederlande)

Es gelang uns erstmalig, Allyl-bis-cyclopentadienyl-titan(III) (1) durch Reaktion von Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-dichlorid (2) mit zwei bis drei Äquivalenten Allyl-Grignardreagens in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur darzustellen; die anfänglich rote Lösung wird bei der Reaktion langsam violett. Eine gleiche Lösung erhielten wir, wenn wir (2) zunächst mit Zinkpulver zu grünem Bis-cyclopentadienyl-titan(III)-chlorid [1] reduzierten und dann ein Äquivalent Allyl-Grignardreagens zusetzten. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Die violette Pentanlösung wurde bis zur Sättigung eingeeengt und auf -80 °C gekühlt, wobei purpurfarbene Kristalle von (1) ausfielen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan erhielten wir reines (1) vom Fp = 118 °C (Zers.) in 35 % Ausbeute. Reaktion von (1) mit Octanol ergab Propen in 80 % Ausbeute.

Allyl-bis-cyclopentadienyl-titan(III) ist auffallend stabil; der feste Stoff und Lösungen in Pentan ließen sich unter Stickstoff monatelang bei Zimmertemperatur ohne Zersetzung aufbewahren. An der Luft oxydiert festes (1) sich schnell; Pentan-Lösungen werden sofort gelb. Dagegen entsteht aus Toluol/HCl-Lösungen von (1) beim Durchleiten von Luft sofort rotes (2).

Da das IR-Spektrum von (1) (in KBr) keine Banden zwischen 1550 und 1700 cm^{-1} aufweist, jedoch eine Bande bei 1500 cm^{-1} , nehmen wir an [2], daß die Allylgruppe π -gebunden ist. Eine weitere Bande bei 1435 cm^{-1} entspricht der Valenzschwingung der π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden. Hexanlösungen von (1) zeigen zwischen 400 und 1200 $\mu\mu$ nur eine ziemlich scharfe Bande bei 510 $\mu\mu$; unterhalb 400 $\mu\mu$ absorbiert (1) sehr intensiv. (1) ist paramagnetisch.



Durch Reaktion von Bis-cyclopentadienyl-vanadium(III)-chlorid (3) mit Allyl-Grignardreagens in Tetrahydrofuran erhielten wir eine braune Lösung, deren Absorptionspektrum (Banden bei 475 $\mu\mu$ und 720 $\mu\mu$) dem von Benzyl-bis-cyclopentadienyl-vanadium(III) [3] ähnlich ist. Wir nehmen daher an, daß Allyl-bis-cyclopentadienyl-vanadium(III) (4) entstanden ist. Es ist wenig stabil und ließ sich bisher nicht isolieren. Durch Reaktion von Bis-cyclopentadienyl-vanadium(II) mit einem halben Äquivalent Allylchlorid entstanden (4) und (3); mit Allylchlorid im Überschuß erhielten wir lediglich (3).

Eingegangen am 10. Februar 1964 [Z 669]

[1] J. M. Birmingham, A. K. Fischer u. G. Wilkinson, Naturwissenschaften 42, 96 (1955).

[2] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties u. B. W. Hawk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 (1961).

[3] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 831 (1961).