

Offenbar bildet *P. shermanii* eine Amidase, die das Cobinamid-Analog zu Faktor V<sub>1a</sub> [2] spaltet und diesen dann zu Vitamin B<sub>12</sub> umwandelt.

Die Umwandlung von Faktor V<sub>1a</sub> in Cobinamid und Vitamin B<sub>12</sub> wurde bereits früher beobachtet [3].

Um zu prüfen, ob die Amidase auch Cobinamid in Faktor V<sub>1a</sub> umwandeln kann, d. h. ob Reaktion II reversibel ist, setzten wir Fermentationsansätzen mit *P. shermanii* Faktor V<sub>1a</sub> und <sup>60</sup>Co-Cobinamid zu und brachen die Versuche zu verschiedenen Zeiten ab. Die Reversibilität der Reaktion II sollte sich darin äußern, daß Faktor V<sub>1a</sub> 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<sub>1a</sub> und 30 nC <sup>60</sup>Co-Cobinamid. Nach weiteren 12, 24, 36, 48 und 60 h Abbruch der Versuche, Aufarbeitung und papierchromatographische Trennung der Corrinoide [4], Messung der Radioaktivität.

Die <sup>60</sup>Co-Markierung erscheint zunächst vor allem im Vitamin B<sub>12</sub>, d. h. die Reaktion III läuft nach rechts. Später erscheint die meiste Radioaktivität im Faktor V<sub>1a</sub> [5], was auf die Reversibilität der Reaktionen II und III hinweist. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß zur Darstellung von <sup>60</sup>Co-Faktor V<sub>1a</sub> sowohl vom <sup>60</sup>Co-Cobinamid als auch vom <sup>60</sup>Co-B<sub>12</sub> (und nicht markiertem Faktor V<sub>1a</sub>) 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 B<sub>12</sub> 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<sub>1a</sub>.

[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  $\Delta^3$ -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).

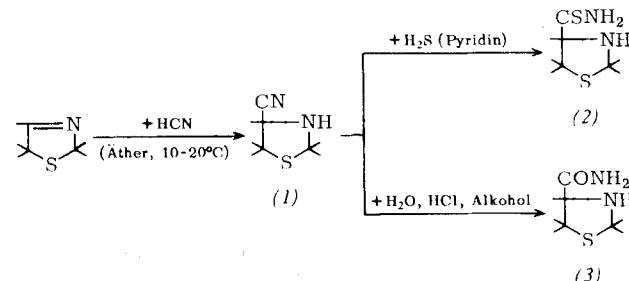
Sie reagieren mit  $H_2S$  bei 0 bis 10 °C zu den bisher unbekannten, farblosen Thiazolidin-4-thiocarbonamiden (2). Die Ausbeuten liegen dabei um so höher, je weniger die 2-Stellung substituiert ist (Tabelle 1). Bei 4-substituierten Nitrilen ist die  $H_2S$ -Anlagerung noch nicht gelungen. Mit alkoholisch-wässriger 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  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -mercapto-thiocarbonamiden und Oxoerbindungen. Aus

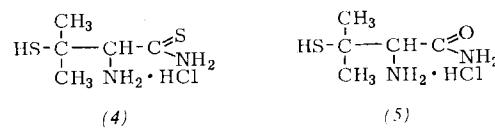
Tabelle 1. Thiazolidin-4-nitrile (1), -thiocarbonamide (2) und -carbonsäureamide (3).

$\Delta^3$ -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  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -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  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -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:

