

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 Corrinoiden [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, Hw. 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-thiocarbonsäureamiden

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 Δ³-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).

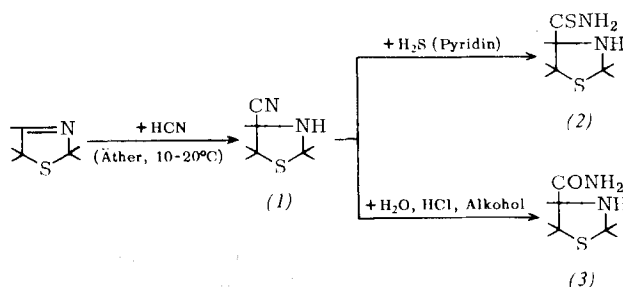
Sie reagieren mit H₂S bei 0 bis 10 °C zu den bisher unbekannten, farblosen Thiazolidin-4-thiocarbonsäureamiden (2). Die Ausbeuten liegen dabei um so höher, je weniger die 2-Stellung substituiert ist (Tabelle 1). Bei 4-substituierten Nitrilen ist die H₂S-Anlagerung noch nicht gelungen. Mit alkoholisch-wäßriger HCl bilden sich aus den Nitrilen die Hydrochloride der Thiazolidin-4-carbonsäureamide (3) (vgl. Tabelle 1).

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

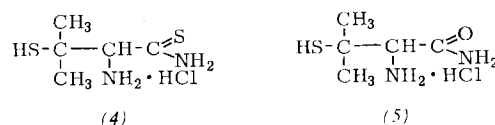
Tabelle 1. Thiazolidin-4-nitrile (1), -thiocarbonsäureamide (2) und -carbonsäureamide (3).

| 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-thiocarbonsäureamid 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. Göltz 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:

