

	R ¹	R ²	R ³	X	Y
Polymyxin B ₁	MOA	—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	Phe	Leu
Polymyxin B ₂	IOA	—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	Phe	Leu
Colistin A					
(= Polymyxin E ₁)	MOA	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	Leu	Leu
Colistin B					
(= Polymyxin E ₂)	IOA	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	Leu	Leu
Circulin A	MOA	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	—CH(CH ₃)—C ₂ H ₅	Leu	Ileu

fungsstelle der Seitenkette und die Beantwortung der Frage, ob das Molekül auch einen D- α,γ -Diaminobuttersäurerest enthält. Synthetische Versuche mit D-Dab führten zu hochaktiven Produkten, die aber mit natürlichem Polymyxin B₁ nicht identisch waren. Abbauprobieren mit Nagarse (*T. Suzuki*), die spezifisch die Seitenkette abbaut, zeigten, daß die Polymyxine Cycloheptapeptide mit α -verknüpfter Seitenkette und nur einer D-Aminosäure im Ring sind (1). Die α,γ -Diaminobuttersäurereste weisen alle die L-Konfiguration auf. Die Struktur (1) ist jetzt durch Synthese von Polymyxin B₁ und Colistin A, das mit Polymyxin E₁ identisch ist, bewiesen worden. Circulin A, das früher als Cyclodecapeptid formuliert wurde, ist nach neuen analytischen und synthetischen Versuchen ebenfalls ein Cycloheptapeptid. [VB 951]

Die Rolle des Nitrosyl-Ions bei der Auflösung von Metallen in Salpetersäure

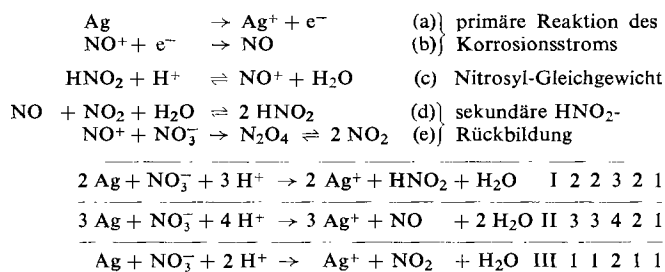
G. Schmid, Köln

GDCh-Ortsverband Aachen, am 16. Juli 1965

Die Meinungen über die Reaktionen, die an der Auflösung edlerer Metalle (Ag, Hg, Cu, Bi) in Salpetersäure beteiligt sind, gehen weit auseinander. Auch die experimentellen Ergebnisse sind unübersichtlich und widerspruchsvoll. Die autokatalytische Wirkung der salpetrigen Säure wird allgemein anerkannt, aber sehr verschieden gedeutet.

Um Klarheit zu gewinnen, haben wir die Reduktion der salpetrigen Säure an Pt-Kathoden in Gegenwart starker Säuren (H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄), jedoch in Abwesenheit oder bei schrittweiser Zugabe kleinerer Mengen von Salpetersäure untersucht (potentiostatische Einschaltversuche [1]; stationäre Strom-Spannungskurven mit rotierender Scheibe als Kathode [2]). Die Ergebnisse zeigten, daß primär Nitrosyl-Ionen zu Stickoxyd entladen werden.

Bei der Metallauflösung in salpetriger Säure spielt offenbar die NO/NO⁺-Elektrode (Normalpotential 1,46 Volt [3]) die gleiche Rolle wie die H₂/H⁺-Elektrode bei der Auflösung unedler Metalle in Salz- oder Schwefelsäure. Wie hier H₂, so entsteht dort primär NO. Bei Anwesenheit von Salpetersäure wird das NO in einer homogenen Sekundärreaktion wieder zu salpetriger Säure oxydiert, wobei mehr HNO₂ entsteht, als in der Primärreaktion verbraucht wird. Der Autokatalysator HNO₂ reichert sich damit an.



Schema 1. Vorgänge bei der Auflösung von Edelmetallen in Salpetersäure.

Insgesamt kann der Vorgang der Metallauflösung in HNO₃ (mit Ag als Beispiel) durch ein bereits von E. Abel [4] vorgeschlagenes Schema wiedergegeben werden (Schema 1).

Zu Beginn der Auflösung reichert sich HNO₂ nach Bruttogleichung I an (rechts die Multiplikatoren für (a) bis (e)). Wegen des Gleichgewichts (d) steigt die HNO₂-Konzentration aber nur bis zu einem stationären Endwert. Ist dieser erreicht, so verlaufen die Reaktionen nach Gleichung II. Mit zunehmender HNO₃- bzw. NO⁺- und NO₃⁻-Konzentration steigt die Geschwindigkeit von (e) schnell an, und man findet wachsende Anteile von NO₂ im Gas nach Bruttogleichung III. Bei höchsten HNO₃-Konzentrationen spielt vermutlich noch die direkte Entladung des NO₂⁺-Ions eine Rolle.

[VB 944]

[1] G. Schmid u. G. Krichel, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 68, 677 (1964).

[2] M. A. Lobeck, Dissertation, Universität Köln.

[3] U. Neumann, Diplomarbeit, Universität Köln, 1961.

[4] E. Abel, Z. anorg. allg. Chem. 271, 76 (1953).

Einige Reaktionen von Hydroximsäurechloriden

A. Dornow, Hannover [1]

GDCh-Ortsverband Hannover, am 1. Juli 1965

Hydroximsäurechloride wurden mit mehreren aminogruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt. Die entstandenen Amidoxim-Derivate ergaben mit Thionylchlorid Oxathiazol-Soxyde, welche sich thermisch leicht unter SO₂-Entwicklung zu Carbodiimiden [2] zersetzen. Hier besteht eine Analogie zum Lossenschen Abbau der Hydroxamsäuren mit Thionylchlorid. Es gelang ferner, substituierte Amidoxime mit Phenylboisäureanhydrid zu cyclisieren, wobei Oxadiazaborole entstehen.

Glycinäthylester reagiert mit Chlorhydroxyiminoessigsäureäthylester zum Äthoxycarbonylmethylamino-hydroxyiminoessigsäureäthylester, während mit Anthranilsäureester ein Chinazolin-Derivat entsteht. — Musante [3] erhielt aus Hydroximsäurechloriden und Amidinen 1,2,4-Oxadiazole. Den Amidinen ähnlich ist das 2-Aminopyridin; bei der Umsetzung mit dem obengenannten Hydroximsäurechlorid bildet sich eine bicyclische Verbindung, ein Purinanalogen, wobei im Gegensatz zu den Versuchen von Musante alle N-Atome der Ausgangskomponenten in das neue Molekül übergehen.

Bei der Umsetzung von Hydrazidoximen mit CS₂ entstehen unter Hydroxylaminabscheidung Thiadiazolin-Derivate, wahrscheinlich über die Stufe eines Dithiocarbazinsäure-(Hydrazinodithioameisensäure)-Abkömmlings. Bei der Reaktion der Hydroximsäurechloride mit Dithiocarbazinsäuremethyl-ester trat aber nicht der erwartete Ringschluß unter Hydroxylaminabspaltung ein, vielmehr entstand ein Amino-1,3,4-thiadiazol. Der Reaktionsablauf wurde aufgeklärt, indem nicht basische Komponenten mit der Gruppierung S=C—NH₂ \rightleftharpoons HS—C=N— eingesetzt wurden. Die basische Hydrazinogruppe ist für den Ablauf der Reaktion nicht notwendig, denn primär tritt eine Substitution an der tautomeriefähigen Mercaptogruppe ein. Darauf folgt eine intramolekulare Addition der Oximgruppe an die CN-Doppelbindung und die intermediäre Bildung der 1,4,2-Oxathiazole. Diese zerfallen thermisch in das O-Analoge der Ausgangsverbindung und Isothiocyanat, das mit basischen Komponenten weiterreagieren kann. Auf diese Weise entsteht das Aminothiadiazol-Derivat, wobei sich entweder unveränderter Dithioester oder dessen O-Analogon mit Isothiocyanat umsetzt. [VB 941]

[1] A. Dornow, Chem. Ber., im Druck.

[2] P. Rajagopalan u. H. U. Daeniker, Angew. Chem. 75, 91 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 46 (1963).

[3] C. Musante, Gazz. chim. ital. 68, 331 (1938).