

zwei Atome Phosphor pro Corrino-Molekül. Sein UV-Spektrum ist gleich mit dem des Vitamins B₁₂ (1). Papierchromatographisch verhält es sich in vier Fließmitteln [2] so wie papierelektrophoretisch bei pH = 2,5, 7,5 und 11,0 wie synthetisch [3] hergestelltes Cyanocobalamin-5'-phosphat. Wie dieses wird es durch saure Phosphatase bei pH = 4,8 zu Vitamin B₁₂ (1) abgebaut.

Einen Hinweis auf die 5'-Stellung der zweiten Phosphatgruppe an der Ribose in (2) gibt die für 5-Phosphate der Ribose charakteristische Farbreaktion mit Carbazol in Schwefelsäure [4]. Das Spektrum, aufgenommen mit dem Produkt der Carbazol-Reaktion von (2) in der Meßküvette und dem Produkt von (1) in der Vergleichsküvette, liefert ein Absorptionsmaximum bei 585 nm, wo auch das Produkt der Carbazol-Reaktion von Adenosin-5'-phosphat ein Maximum besitzt. Da (2) beim Inkubieren mit Rohextrakten aus *P. shermanii* in Gegenwart von 2-Mercaptoäthanol Vitamin B₁₂ (1) liefert, ist es möglicherweise eine biosynthetische Vorstufe von (1).

Die Bildung von (2) läßt sich folgendermaßen erklären: *P. shermanii*-Extrakte bilden α -Ribazol-5'-phosphat aus 5,6-Dimethylbenzimidazol [5]. Andererseits bildet *P. shermanii* in vivo [6] unter schwach aeroben Bedingungen aus Cobinamid neben (1) sehr viel P(1)-Cobinamid-P(2)-guanosin-5'-pyrophosphat (3) [7]. Es ist daher möglich, daß durch Übertragung des Cobinamidphosphat-Teils von (3) auf die 3'-Stellung von α -Ribazol-5'-phosphat direkt (2) entsteht.

Eingegangen am 25. Januar 1967 [Z 455]

[*] Dr. P. Renz

Institut für Biochemie und Biotechnologie
der Technischen Hochschule
7 Stuttgart N, Azenbergstraße 14

[1] VIII. Mitteilung über Biosynthesen in der Cobalamin-Reihe. – VII. Mitteilung; *P. Renz*, *Angew. Chem.* 77, 547 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 527 (1965).

[2] *W. Friedrich* u. *K. Bernhauer* in *K. Bauer*: Medizinische Grundlagenforschung. Thieme-Verlag, Stuttgart 1959. Bd. 2, S. 663.

[3] *F. Wagner*, *Biochem. Z.* 336, 99 (1962).

[4] *Z. Dische* u. *E. Landsberg*, *Biochim. biophysica Acta* 24, 193 (1957).

[5] *H. C. Friedmann* u. *D. L. Harris*, *J. biol. Chemistry* 240, 406 (1965).

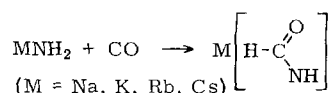
[6] *K. Reinhold*, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

[7] *R. Barchielli*, *G. Boretti*, *A. Di Marco*, *P. Julita*, *A. Migliacci*, *A. Minghetti* u. *C. Spalla*, *Biochem. J.* 74, 382 (1960).

Carbonylierung von Metallamiden zu Metallformamiden

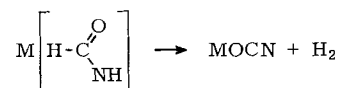
Von *R. Nast* und *P. Dilly* [*]

Natrium- und Kaliumformamid waren bisher nur durch Umsetzung von Formamid mit den entsprechenden Metallamiden in flüssigem Ammoniak zugänglich [1]. Wir fanden, daß Lösungen oder Suspensionen von Alkalimetallamiden in flüssigem Ammoniak allgemein mit gasförmigem CO unter Normaldruck bei etwa –45 °C unter quantitativer Bildung der Alkalimetallformamide reagieren:

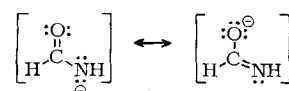


Durch eine Lösung von etwa 25 mmol MNH₂ (M = K, Rb, Cs) in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak wird bei etwa –45 °C 2 Stunden lang unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß reines gasförmiges CO mit einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 25 l/h geleitet. Die Alkalimetallformamide fallen sofort oder beim Einengen der Lösungen als farblose

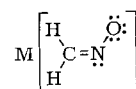
Kristallpulver rein aus. Auch das in flüssigem Ammoniak schwerlösliche NaNH₂ läßt sich auf gleiche Weise quantitativ carbonylieren, da Natriumformamid in NH₃ löslicher ist als NaNH₂. Die angegebene Strömungsgeschwindigkeit des CO darf nicht unterschritten werden, da die Alkalimetallformamide bei längerer Einwirkung eines NH₃-Überschusses zu den entsprechenden Cyanaten dehydriert werden [1]:



Die stark hygroskopischen Alkalimetallformamide werden durch Wasser zu Formamid, durch überschüssige Lauge zu Formiaten hydrolysiert. Die im IR-Spektrum der Verbindungen bei 1580–1590 cm^{–1} auftretenden ν_{CO} -Frequenzen („Amid-I-Bande“) ist praktisch unabhängig vom Alkalimetall-Ion und liegt um etwa 100 cm^{–1} tiefer als für das freie Formamid [2]. Dies spricht für eine merkliche Beteiligung der



polgaren Carbonylstruktur am Bindungszustand des Formamid-Anions. Damit konnte das Vorliegen isomerer Alkalimetall-formoximate



ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 30. Januar 1967 [Z 435]

[*] Prof. Dr. R. Nast und Dipl.-Chem. P. Dilly

Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

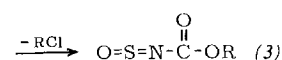
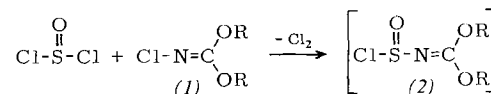
[1] *E. C. Franklin*, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 4915 (1933).

[2] *J. C. Evans*, *J. chem. Physics* 22, 1228 (1954).

Synthese von N-Sulfinylurethanen

Von *H.-H. Hörhold* [*]

Wir fanden, daß sich N-Sulfinylurethane (3) aus N-Chloriminokohlensäureestern (1) durch Umsetzung mit Thionylchlorid mit ca. 50 % Ausbeute synthetisieren lassen. Die Reaktion beginnt unterhalb 0 °C mit der Entwicklung von Chlor und setzt sich bei Temperaturerhöhung mit der Abspaltung von Alkylchlorid fort. Es ist anzunehmen, daß als Zwischenstufe thermisch instabile Chlorsulfinyl-iminokohlensäureester (2) auftreten.



(3a), R = CH₃, Kp = 36 °C/12 Torr

(3b), R = C₂H₅, Kp = 48 °C/12 Torr

Die Verbindungen (3a) und (3b) sind farblose, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten. Ihre Struktur ergibt sich aus ihrer Zusammensetzung, ihrem Molekulargewicht (für (3b) 138 kryoskopisch in Benzol), der Hydrolyse zu Schwefeldioxid und dem entsprechenden Alkylurethan und den in Gasphase gemessenen IR-Spektren, welche die charakteristischen Banden für die O=S=N-Gruppe (1135 cm^{–1}, 1250 cm^{–1}, 1290 cm^{–1}, letztere eventuell $\nu_{\text{C-O}}$) und die C=O-Gruppe (1790 cm^{–1}) enthalten.