

zwei Atome Phosphor pro Corrinoid-Molekül. Sein UV-Spektrum ist gleich mit dem des Vitamins B₁₂ (1). Papierchromatographisch verhält es sich in vier Fließmitteln^[2] sowie 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 Phosphat-Gruppe 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).

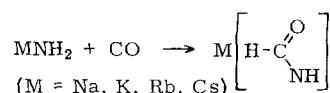
[6] K. Reinhold, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

[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

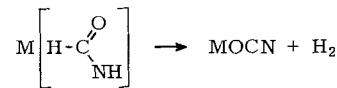
Von R. Nast und P. Dilly^[*]

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:

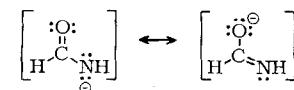


Durch eine Lösung von etwa 25 mmol MNH₂ (M = K, Rb, Cs) in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak wird bei etwa -45 °C 2 Stunden lang unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß reines gasförmiges CO mit einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 25 l/h geleitet. Die Alkalimetallformamide fallen sofort oder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

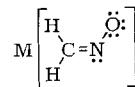
Kristallpulver rein aus. Auch das in flüssigem Ammoniak schwerlösliche NaNH₂ läßt sich auf gleiche Weise quantitativ carbonylieren, da Natriumformamid in NH₃ löslicher ist als NaNH₂. Die angegebene Strömungsgeschwindigkeit des CO darf nicht unterschritten werden, da die Alkalimetallformamide bei längerer Einwirkung eines NH₂[⊖]-Überschusses zu den entsprechenden Cyanaten dehydriert werden^[11]:



Die stark hygrokopischen 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



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



ausgeschlossen werden.

Eingegangen am 30. Januar 1967 [Z 435]

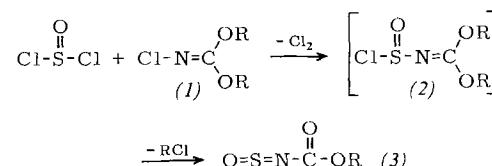
[*] Prof. Dr. R. Nast und Dipl.-Chem. P. Dilly
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[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. Hörrhold^[*]

Wir fanden, daß sich *N*-Sulfinylurethane (3) aus *N*-Chloriminkohlensäureestern (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-iminkohlensäureester (2) auftreten.



(3a), R = CH₃, K_p = 36 °C/12 Torr
(3b), R = C₂H₅, K_p = 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 Schwefel-dioxid 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 ν_{C=O}) und die C=O-Gruppe (1790 cm⁻¹) enthalten.