

tren von  $\text{FeCl}_3$  und seiner Komplexe mit stickstoffhaltigen Basen wie Guanin und Guanosin, mit den Zuckern Ribose und Desoxyribose und schließlich mit Nucleinsäuren wie RNS und DNS (Abb. 16a) wurde vor kurzem im Institut für Chemische Physik [68, 69] gezeigt, daß die Inkorporation von Eisen in RNS und DNS über koordinative Bindungen zwischen  $\text{Fe(III)}$ -Ionen und Zuckern erfolgt. Die Zuckerreste wirken als Elektronendonatoren im Fall der RNS und reduzieren Eisen zu  $\text{Fe(II)}$ . Dagegen zeigen sie keine Donoreigenschaften im Fall der DNS. Es ist gut möglich, daß diese Ergebnisse zu neuen Aspekten der wichtigen Frage führen, worin der wesentliche biologische Unterschied von DNS und RNS nun eigentlich liege.

Vor kurzem wurde ein GR-Spektrum [70] eines lebenden Objekts aufgenommen, des wasserstoff-übertragenden Bakteriums *Hydrogenomonas Z-1*, das in  $^{57}\text{Fe}$ -angereicherter  $\text{FeCl}_3$ -haltiger Nährlösung gezüchtet wurde. Dieses Spektrum weist auf die beiden hauptsächlichsten Wertigkeitsstufen des Eisens hin, d. h.  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$  kommen anscheinend im Cytochromsystem dieses Bakteriums vor.

Kürzlich wurde auch der Valenzzustand des Eisens im Zusammenhang mit der Fixierung von Stickstoff bei Azoto-Bakterien beobachtet und untersucht [71].

[68] R. A. Stukan, A. N. Il'ina, Ju. Š. Moškovskii u. V. I. Goldanskii, *Biofizika* 10, 343 (1965).

[69] Ju. Š. Moškovskii, A. N. Il'ina, R. A. Stukan u. V. I. Goldanskii, *Biofizika* 11, 524 (1966).

[70] Ju. Š. Moškovskii, E. F. Makarov, G. A. Zavarzin, I. Ja. Vedenina, S. S. Mardanjan u. V. I. Goldanskii, *Biofizika* 11, 357 (1966).

Eine interessante biomechanische Arbeit stammt von Hillman und Mitarbeitern [72]: Akustische Schwingungen bewegten das Trommelfell des Ohres, auf dem eine winzige  $^{57}\text{Co}$ -Quelle angebracht war ( $^{57}\text{Fe}$  diente als Absorber). Da die Schwingungsfrequenz ( $10^3$  bis  $10^4$  Hz.) vorgegeben war und die Geschwindigkeit, mit der sich das Trommelfell bewegt (in der Größenordnung von  $10^{-4}$  cm/sec), aus der Doppler-Verschiebung der maximalen Absorption im GR-Spektrum bestimmt wurde, konnte die Schwingungsamplitude von einigen Ångström mit einer Genauigkeit von 1 bis 2 Å gemessen werden. Dieses Beispiel aus der Biomechanik ist nahe verwandt mit technischen Anwendungen des Mössbauer-Effekts zur Messung und Kontrolle etwa von Geschwindigkeiten, Verschiebungen und Beschleunigungen. Druckmessungen können auf der Grundlage der Abhängigkeit sowohl der chemischen Verschiebung als auch der Mössbauer-Effekt-Wahrscheinlichkeit von der Kompression des Stoffes durchgeführt werden. Änderungen der Besetzung der GR-Hyperfeinstruktur-Niveaus – wenn nämlich die Größe  $kT$  mit dem Energieunterschied der einzelnen Hyperfeinstrukturlinien ( $kT \lesssim 10^{-5}$  eV, d. h.  $T \lesssim 0,1$  °K) vergleichbar wird – gestatten sehr exakte Messungen extrem tiefer Temperaturen.

Eingegangen am 4. August 1966,  
ergänzt am 24. Juli 1967 [A 598]

Übersetzt von Prof. Dr. E. Fluck, Heidelberg

[71] Ju. Š. Moškovskii, I. D. Ivanov, R. A. Stukan, G. I. Matchanov, S. S. Mardanjan, Ju. M. Belov u. V. I. Goldanskii, *Doklady Akad. Nauk SSR* 174, 215 (1967).

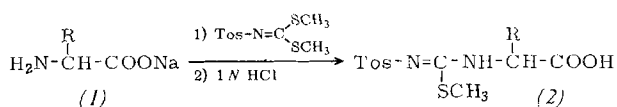
[72] P. Hillman, H. Schechter u. M. Rubinstein, *Rev. mod. Physics* 36, 360 (1964).

## ZUSCHRIFTEN

### *N*-(Methylthio-*N'*-tosylformimidoyl)amino-säuren<sup>[1]</sup>

Von J. Gante<sup>[\*]</sup>

Durch fünf- bis sechsständiges Erhitzen der Natriumsalze der Aminosäuren (1a)–(1d) mit *S,S*-Dimethyl-*N*-tosyl-iminodithiocarbonat [2] (Molverhältnis 1:1) in siedendem Äthanol/Wasser (2:1) und anschließende Zugabe der äquivalenten Menge 1 *N* HCl erhält man die bisher unbekannten *N*-(Methylthio-*N'*-tosylformimidoyl)amino-säuren (2a)–(2d). Im Falle von (1d) (*L*-Glutaminsäure) wird das Dinatriumsalz umgesetzt.

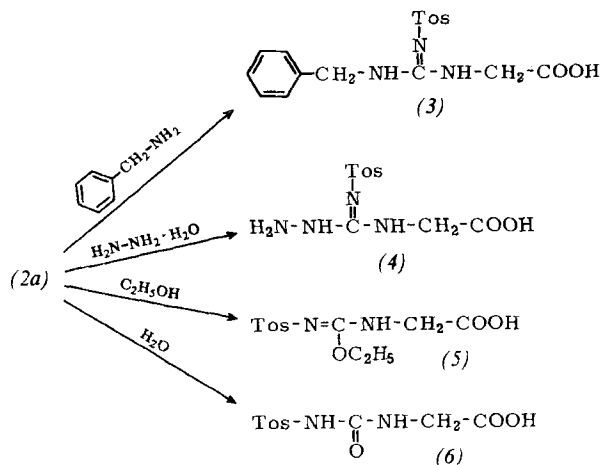


Tos = *p*-Toluolsulfonyl

|         | R   | Ausb. (%) | Fp (°C) | opt. Drehung  |
|---------|---|-----------|---------|---|
| (2a)    | –H  | 76        | 173–175 |   |
| (2b)    | –CH <sub>3</sub>                                | 61        | 135–136 |   |
| DL-Form |   |           |         |   |
| (2c)    | –CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 85        | 168–170 |   |
| DL-Form |   |           |         |   |
| (2d)    | –CH <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –COOH         | 64        | 151–153 | $[\alpha]_D^{25} = -24,4^\circ$<br>(c = 1, Äthanol) |
| L-Form  |   |           |         |   |

Die Verbindungen (2a)–(2d) sind farblose, kristalline, schwach sauer reagierende Substanzen, die sich in Äthanol gut, in Wasser nur wenig lösen. Aus einem Gemisch beider Lösungsmittel, aus dem sie zunächst häufig als Öle ausfallen, lassen sie sich gut umkristallisieren.

Sie sind der Aminolyse, Äthanolyse und Hydrolyse zugänglich. So setzt sich (2a) (als Natriumsalz) mit überschüssigem Benzylamin in siedendem Äthanol/Wasser (3:1) innerhalb von 8 Std. zu *N*-(*N*<sup>1</sup>-Benzyl-*N*<sup>2</sup>-tosyl-amidino)glycin (3) (Ausb. 41 %, Fp = 196–198 °C), mit überschüssigem Hy-



drazinhydrat bei sechsstündigem Erhitzen in Wasser unter Rückfluß zu *N*-(Hydrazino-tosyliminomethyl)glycin (4) (Ausb. 50 %, Fp = 146–147 °C) um.

Bei 30-stündigem Erhitzen des Natriumsalzes von (2a) – erhalten durch Hinzufügen der äquimolaren Menge 1 *N* NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in Äthanol – in siedendem Äthanol entsteht unter Alkoholyse *N*-(Äthoxy-*N'*-tosylformimidoyl)glycin (5) (Ausbeute 28 %, Fp = 166–168 °C). Bei Anwendung der doppelten Menge Natriumäthylat (100-proz. Überschuß) und 15-stündigem Kochen entsteht dagegen – wahrscheinlich unter dem hydrolytischen Einfluß der im Äthanol vorhandenen geringen Wassermengen – *N*-(Tosylcarbamoyl)glycin (6) (Ausb. 22 %, Fp = 187–188 °C).

Eingegangen am 29. Juni 1967 [Z 563]

[\*] Dr. J. Gante

Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63–67

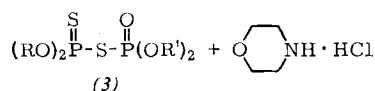
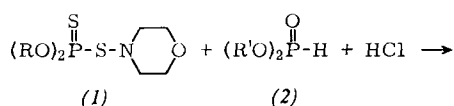
[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

[2] R. Gompper u. W. Hägele, Chem. Ber. 99, 2885 (1966).

## Synthese der asymmetrischen Dithiopyrophorsäure-*O,O,O,O*-tetraalkylester

Von L. Almasi und L. Paskucz[\*]

Wir fanden ein einfaches Verfahren zur Synthese der stark anticholinesteratisch wirkenden asymmetrischen Dithiopyrophorsäure-*O,O,O,O*-tetraalkylester (3), das mit 95 % Ausbeute verläuft und bei der Reinigung die in allen früheren Darstellungsmethoden<sup>[1–3]</sup> verwendete Hochvakuumdestillation vermeidet. Man setzt ein *O,O*-Dialkyl-*S*-morpholinodithiophosphat (1) mit einem Dialkylphosphit (2) in einem wasserfreiem HCl-Strom um<sup>[4]</sup>.



|      | R                               | R'                              | Ausb.<br>(%) | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> [a] | d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Molrefraktion<br>Ber. / Gef. |
|------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| (3a) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 95           | 1,5000                           | 1,2175                       | 77,95<br>77,87               |
| (3b) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 96           | 1,4892                           | 1,1351                       | 96,54<br>96,26               |
| (3c) | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | 94           | 1,4880                           | 1,1322                       | 96,54<br>96,30               |
| (3d) | i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | 95           | 1,4870                           | 1,1302                       | 96,54<br>96,33               |

[a] Literaturwerte: für (3a) n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5008 [1]; 1,4964 [3]; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4969 [2].  
– Für (3b) n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4920 [3].

Elementarzusammensetzung, Molrefraktion und IR-Spektren (Maxima bei 555, 653, 1270 cm<sup>-1</sup>, die den P–O–P-, P=S- und P=O-Gruppen entsprechen) beweisen die Reinheit und Struktur der Verbindungen (3a)–(3d).

### Arbeitsvorschrift:

0,04 mmol (1) in 100 ml wasserfreiem Äther werden bei Raumtemperatur in einem mit CaCl<sub>2</sub>- und Einleitungsrohr versehenen Zweihalskolben mit der äquimolaren Menge von (2) versetzt. Ein wasserfreier Chlorwasserstoffstrom wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Vom ausgefallenen Morpholin-hydrochlorid wird abfiltriert, die ätheri-

sche Lösung bei 10 Torr bis zur Hälfte eingengt, mit 50 ml Petroläther versetzt, mit 20 ml Wasser, mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird 2 Std. über wasserfreiem MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur (1 Torr, 1 Std.) entfernt. Der Rückstand (3) ist eine farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 26. Juni 1967 [Z 565]

[\*] Dr. L. Almasi und Dipl.-Chem. L. Paskucz

Academia Republicii Socialiste Romania, Filiala Cluj,  
Institutul de Chimie  
Str. Donath Nr. 59–65  
Cluj (Rumänien)

[1] N. N. Melnikoff, K. D. Schwezowa-Schilowskaia u. M. I. Kagan, Ž. obšč. Chim. 30, 200 (1960).

[2] W. Lorenz u. G. Schrader, DBP. 1159934; Chem. Abstr. 60, 11898b (1964).

[3] J. Michalski u. J. Wassiak, J. chem. Soc. (London) 1962, 5056.

[4] Angaben über den Reaktionsverlauf werden in einer späteren Arbeit veröffentlicht.

## Cyclopentadienyl-gold(I) und Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I)<sup>[1]</sup>

Von R. Hüttel, U. Raffay und H. Reinheimer[\*]

Reine Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen von Elementen der I. Nebengruppe sind bisher nicht beschrieben worden. Man kennt lediglich ein Cyclopentadienyl-triäthylphosphinkupfer(I)<sup>[2]</sup>.

Uns gelang die Darstellung von Cyclopentadienyl-gold(I). Sie beruht darauf, daß man das in organischen Lösungsmitteln unlösliche AuCl durch die lockere Addition eines cyclischen Olefins löslich macht. Dicyclopentadien-gold(I)-chlorid<sup>[3]</sup> und *trans,trans,cis*-1,5,9-Cyclododecatrien-gold(I)-chlorid<sup>[3]</sup> sind in Tetrahydrofuran (THF) löslich und ergeben bei der Umsetzung mit Cyclopentadienyl-natrium das gesuchte C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Au.

Etwa 1 g Olefin-gold(I)-chlorid werden in 100 ml THF/Äther (1:4) gelöst und unter Stickstoff bei –60 °C im Molverhältnis 1:3 mit einer Lösung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na in THF versetzt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der sich im Überschuß der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na-Lösung farblos löst. Bei Zugabe von Trockeneis scheidet sich die gelbe Substanz wieder ab. Nach dem Zentrifugieren bei –30 °C wird der Niederschlag dreimal mit 96-proz. Äthanol und zweimal mit Äther gewaschen und in *n*-Pentan aufgenommen. Alle Lösungsmittel sind auf –70 °C gekühlt. Beim Verdampfen des Pentans im Vakuum bei –30 °C hinterbleibt eine pulverige, gelbe, unlösliche Substanz, deren Elementarzusammensetzung der Formel C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Au entspricht.

Die Substanz ist temperatur- und reibungsempfindlich. Bei Raumtemperatur hält sie sich etwa 1 Stunde, häufig verpufft sie schon bei leichtem Erwärmen.

Durch Umsetzung von Olefin-gold(I)-chlorid mit Cyclopentadien (Cp) und Triäthylamin wurde die gleiche Verbindung, aber nicht analysenrein, erhalten.

Da C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Au wegen seiner Unlöslichkeit und Zersetzlichkeit keine nähere Untersuchung gestattet, wurde das lösliche und stabilere Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I) dargestellt.

Etwa 1 g Triphenylphosphin-gold(I)-chlorid<sup>[4]</sup> wurde in 20 ml Äther aufgeschlämmt und bei –30 °C unter Stickstoff mit überschüssiger C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na-Lösung in Äther (5×10<sup>-3</sup> mol/Liter) versetzt. Die Temperatur wurde langsam auf 0 °C gesteigert und das Gemisch 1 Stunde gerührt. Nach raschem Eingießen in 200 ml Eiswasser unter kräftigem Rühren konnte filtriert und der Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Aceton und schließlich mit Äther gewaschen werden. Zur Reinigung wurde bei 0 °C in THF/Aceton gelöst und tropfenweise mit Eiswasser versetzt. Wir erhielten farblose, rautenförmige