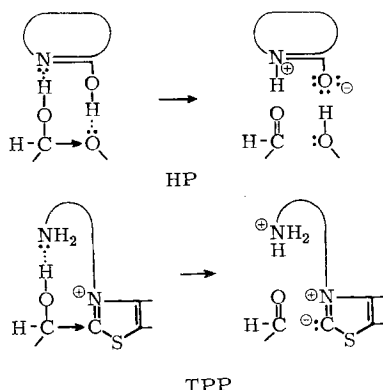


erwiesen hat. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird (wiederum in Analogie zum TPP-Mechanismus) die Spaltung der C–O-Bindung formuliert (Schema 6).



Schema 6. Vergleich der 2-Hydroxypyridin(HP)-Katalyse der Mutarotation nach Swain mit der TPP-Katalyse bei der Spaltung des aktiven Aldehyds. Beide Reaktionen sind geschwindigkeitsbestimmend.

Zur quantitativen Abschätzung der Analogien zwischen TPP-Katalyse und Hydratisierungs-Dehydratisierungs-Gleichgewichten seien die von Greenzaid et al. [41] zusammengestellten Gleichgewichtskonstanten ($K_d = RR'C=O/RR'C(OH)_2$) aufgeführt. (Tabelle 4).

Tabelle 4. Gleichgewichtskonstanten für die Dehydratisierung von Carbonylverbindungen (Untersuchungsmethodik und Fehlerbreite s. [41]).

Carbonylverbindung	K_d
CH_2O	$5,0 \cdot 10^{-4}$
CH_3CHO	0,7
CH_3CH_2CHO	1,4
CH_3COCO_2H	0,42
$CH_3COCO_2^-$	18,5

Geht man davon aus, daß die Anlagerung der Carbonylverbindung an die acide 2-C–H-Bindung der Hydratisierung, die Abspaltung der Dehydratisierung entspricht, so kann man den K_d -Werten folgende Hinweise entnehmen:

[41] P. Greenzaid, Z. Luz u. D. Samuel, J. Amer. chem. Soc. 89, 749 (1967).

1. Die Reaktionsfähigkeit der undissoziierten α -Ketosäure gegenüber anionoiden Komponenten ist höher als die des entsprechenden Anions, was die Säurekatalyse [42] beim Anlagerungsvorgang ($4'-NH_3$ -Katalyse bei der Substratanlagerung bzw. Aldehydhemmung) unterstreicht.

2. Vergleicht man das nur schwach hydratisierte Pyruvat [43] mit dem zu über 50 % in der Hydratform vorliegenden Acetaldehyd, so ergibt die Analogie-Vorstellung, daß die zu spaltende Bindung im aktiven Acetaldehyd wesentlich stabiler ist als die zu bildende C–C-Bindung im aktiven Pyruvat. Daher wird ohne die basenkatalysierte Beschleunigung der Aldehydablösung (Hydroxy-TPP!) kein Umsatz am Enzym beobachtet.

Dieser Befund sollte von allgemeiner Bedeutung für Katalyseprozesse sein, die über covalent gebundene Zwischenstoffe führen. Wird im Verlaufe einer beliebigen Umsetzung am Katalysator oder Enzym die ursprüngliche Substrat-Katalysator-Bindung gefestigt, so wird ein die Abspaltung des Reaktionsproduktes fördernder Cokatalysator die Stationärgeschwindigkeit erhöhen.

3. Eine Extremstellung unter den Aldehyden nimmt der praktisch vollständig hydratisierte Formaldehyd mit einem um 3–4 Potenzen kleineren K_d -Wert ein. Auf Grund unserer Analogiebetrachtungen müßte damit die Stabilität der Bindung des aktiven Formaldehyds im Enzym um ca. drei Potenzen größer sein als beim aktiven Acetaldehyd. Das ist der Grund für die fehlende Aldehyd-Spaltung bei Verwendung von Glyoxylsäure als Substrat.

Meinen fleißigen und mit großer Hingabe tätigen Diplomanden, ganz besonders aber Herrn Dr. K. Winter und Herrn Dipl.-Chem. G. Hübner, schulde ich herzlichen Dank. Auch Herrn Prof. Dr. H.-R. Schütte bin ich für die bereitwillige Überlassung eines Arbeitsplatzes im Isotopenlaboratorium des Instituts für Biochemie der Pflanzen der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Halle/S. zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 27. April 1967, ergänzt am 10. Oktober 1967 [A 607]

[42] Zur Existenz des Protonenchelates in wäßriger Lösung siehe z.B. A. Schellenberger, G. Oehme u. G. Hübner, Chem. Ber. 98, 3578 (1965); G. Oehme, Dissertation, Universität Halle/S., 1966.

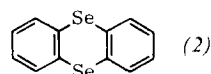
[43] M. Becker, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 669 (1964).

ZUSCHRIFTEN

Bildung von Selenanthren aus Diphenylselenid und Bildung von Dikalium-triimidotellurit aus Diphenyltellurid

Von O. Schmitz-DuMont und B. Ross [*]

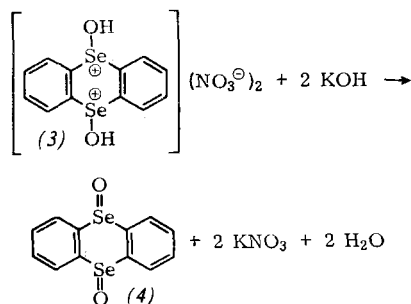
Während Diphenylsulfid $S(C_6H_5)_2$ in flüssigem NH_3 bei Gegenwart von KNH_2 unter Bildung von C_6H_5SK und Anilin [1] eine partielle Ammonolyse erleidet, reagiert Diphenylselenid $Se(C_6H_5)_2$ (1) unter gleichen Bedingungen zu Selenanthren



(2). Die Ausbeute hängt von der KNH_2 -Menge ab. Nebenprodukte sind Anilin, K_2Se_x ($x \geq 2$) und C_6H_5SeK .

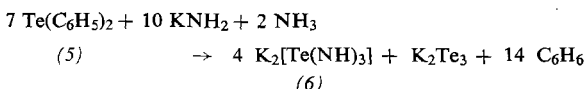
Diphenylselenid wird in einer Druckapparatur [2] mit etwa einem Äquivalent KNH_2 in flüssigem NH_3 bei $-70^\circ C$ versetzt. Beim Erwärmen auf $0^\circ C$ geht alles Diphenylselenid in Lösung. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach einigen Stunden farblose Nadeln aus, die abfiltriert und mehrmals bei $0^\circ C$ mit flüssigem NH_3 gewaschen werden. Die Verbindung ist danach rein ($Fp = 181-182^\circ C$) und stimmt in allen Eigenschaften mit früher beschriebenem [3] Selenanthren überein. Besonders charakteristisch ist die Reaktion mit HNO_3 , die nach [3] zu einer Additionsverbindung $C_6H_4Se_2C_6H_4 \cdot 2HNO_3$ (3) führen soll. Wir fanden, daß diese Verbindung mit Kalilauge Selenanthrendioxid (4) liefert, das beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von O_2 in Selenanthren

zurückverwandelt wird. Dementsprechend wären (3) und seine Reaktion mit KOH folgendermaßen zu formulieren:



Bei Verwendung von zwei Äquivalenten KNH_2 sinkt die Ausbeute an Selenanthren von 50 auf 30 %. Mit reinem flüssigem NH_3 erfolgt bei Raumtemperatur keine Reaktion.

Die Reaktion zwischen Diphenyltellurid $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5) und flüssigem NH_3 in Gegenwart von KNH_2 führt dagegen unter vollständiger Ammonolyse zur Bildung von Benzol und Dikaliumtriimidotellurit $\text{K}_2[\text{Te}(\text{NH})_3]$ (6). In diesem Salz hat Te die Oxidationsstufe +4 als Folge einer Valenzdisproportionierung des in (5) vorliegenden Te^{2+} .



Für die Bildung von K_2Te_3 spricht die rote Farbe des Gemisches sowie die gute Löslichkeit in flüssigem NH_3 (K_2Te ist unlöslich).

Diphenyltellurid wird bei -70°C mit zwei Äquivalenten KNH_2 in flüssigem NH_3 versetzt und auf 20°C erwärmt. Hierbei löst es sich unter Rotfärbung. Im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich das Produkt (6) in Form farbloser Kristalle ab. Es wird abfiltriert, mehrmals mit flüssigem NH_3 gewaschen und durch Überleiten von wasserfreiem N_2 von anhaftendem NH_3 befreit. Die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zur Analyse abgefüllte Substanz muß mit Benzol benetzt werden, bevor man sie hydrolysiert, da sie andernfalls heftig explodiert. Die Hydrolyse liefert unter Luftausschluß nach Zusatz von Essigsäure $\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als schleimigen Niederschlag, der beim Erwärmen in kristallines TeO_2 übergeht. Bei der Reaktion von (6) mit überschüssigem NH_4NO_3 in

NH_4NO_3 stehen mit der Formel (6) des Kalium-triimidotellurits im Einklang. Die Verbindung leitet sich formal vom K_2TeO_3 durch Substitution der O-Atome durch NH ab.

Für den Ablauf der Ammonolyse der Diphenylverbindungen des S, Se und Te ist die Elektronegativität des mit C verbundenen Elementes entscheidend. Ist sie geringer als die des Phenyl-C-Atoms, so verläuft die Ammonolyse unter Bildung von Benzol und einer N-Verbindung des betreffenden Elementes (vgl. die Ammonolyse der Phenylverbindungen des Phosphors^[4] sowie des Arsens, Antimons und Wismuts^[5]).

Eingegangen am 24. August und 14. September 1967 [Z 619]

[*] Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont und Dr. B. Ross
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. E. Williams u. E. G. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 53, 352 (1931).

[2] Siehe z.B. O. Schmitz-Du Mont u. F. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 277, 300 (1954).

[3] F. Krafft u. A. Kaschau, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 443 (1896).

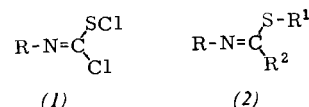
[4] O. Schmitz-Du Mont, B. Ross u. H. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 875 (1967).

[5] O. Schmitz-Du Mont u. B. Ross, Z. anorg. allg. Chem. 349, 328 (1967).

S-Amino-isothioharnstoffe durch nucleophile Substitution an S-Chlor-isothiocarbamoylchloriden^[1]

Von G. Ottmann und H. Hooks, jr. [*]

N-Alkyl- und N-Aryl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride (1) lassen sich durch Chlorierung der Isothiocyanate bequem darstellen^[2]. Wir fanden, daß sich diese Verbindungen außerordentlich leicht mit primären und sekundären, aliphatischen und aromatischen Aminen zu den S-Amino-isothioharnstoffen (2)^[3] umsetzen lassen. Diese entstehen in zufriedenstellender Reinheit, wenn man die Reaktion unterhalb 0°C und bei Feuchtigkeitsausschluß durchführt.



	R	R ¹	R ²		Ausb. (%)	$\delta\text{-}^1\text{H}$ (relat. Intensität) $\alpha\text{-CH}_2$ in $\text{C}_4\text{H}_9\text{-N}$ (ppm)			λ_{max} (m μ)
						R ¹	R ²	R	
(2a)	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	Fp = $150\text{--}150,5^\circ\text{C}$	71				257
(2b)	C_6H_5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	nicht destillierbares Öl	83	2,70 (1)	3,35 (1)		249
(2c)	C_6H_5	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	nicht destillierbares Öl	88	2,38 (1)	3,39 (1)		244
(2d)	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	Fp = $149,5\text{--}150,5^\circ\text{C}$	84		3,33		240
(2e)	C_4H_9	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	nicht destillierbares Öl	89	3,20 (1)		3,46 (2)	
(2f)	C_4H_9	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	Kp = $138\text{--}139^\circ\text{C}/0,14 \text{ Torr}$	71	2,91 (2)	3,29 (2)	3,49 (1)	

flüssigem NH_3 wird ein hochexplosiver gelber Bodenkörper erhalten. Nach Auswaschen mit flüssigem NH_3 und Überleiten von wasserfreiem N_2 bei -70°C zum Vertreiben des anhaftenden NH_3 besitzt er die Zusammensetzung des reinen Tellur(IV)-nitrids, Te_3N_4 . Infolge seiner Explosivität konnte das Produkt nicht zur Analyse abgewogen werden. Vielmehr wurde die gesamte Substanzmenge im feuchten N_2 -Strom hydrolysiert (Absorption des entweichenden NH_3 in 2-proz. Borsäure, anschließendes Austreiben des restlichen NH_3 durch Erhitzen des Hydrolyseproduktes mit Wasser zum Sieden, titrimetrische Bestimmung des NH_3). Der Hydrolysenrückstand ist TeO_2 ; Wägungsform: elementares Te. Da die Substanz nur Te und N enthielt (H konnte wegen des exakten Verhältnisses $\text{Te:N} = 3:4$ und der nachgewiesenen Oxidationsstufe +4 des Te ausgeschlossen werden), ergab sich aus der gefundenen Te- und N-Menge eindeutig die Zusammensetzung: Te_3N_4 . Analyse, Hydrolyse und Reaktion mit

Die Stabilität der Verbindungen (2) hängt von den Substituenten ab: Phenylgruppen stabilisieren, während Alkylaminogruppen die Struktur schwächen. So ist (2a) oberhalb des Schmelzpunktes noch stabil, während (2b) sich schon bei 25°C langsam in einen dunklen Teer verwandelt. Beim Erhitzen von (2c) entsteht unter anderem durch Abspaltung von Dibutylamin 2-Dibutylaminobenzthiazol.

Die Strukturen der Verbindungen (2) sind durch Synthese, Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und NMR-Spektroskopie gesichert. Die bei Reaktionen von (1) mit primären Aminen möglicherweise zu erwartende Verlagerung der C=N -Doppelbindung wurde bei der Umsetzung

