

2. μ -Dicyano-bis(pentacarbonylmolybdän): wie 1., nur wurde Benzol als Lösungsmittel bei der Bestrahlung verwendet. Ausbeute: 115 mg (22 %).

3. μ -Dicyano-bis(pentacarbonylwolfram): wie 1. Ausbeute: 252 mg (36 %).

Eingegangen am 25. September 1967 [Z 629]

[*] Dr. J. F. Guttenberger

Institut für Physikalische Chemie der Universität
87 Würzburg, Marcusstraße 9/11

[1] H. T. Knight u. J. P. Rink, J. chem. Physics 35, 199 (1961).

[2] L. Burnelle, Theoret. chim. Acta 2, 177 (1964).

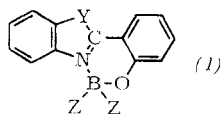
[3] W. Strohmeier u. K. Gerlach, Chem. Ber. 94, 398 (1961).

[4] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. Enke-Verlag, Stuttgart 1954, S. 502.

Borchelate mit Verbindungen der *o*-Hydroxyphenyl-benzazol-Reihe

Von F. Umland und E. Hohaus[*]

Uns gelang die Synthese kondensierter sechsgliedriger O-B-N-haltiger Heterocyclen des Typs (1) mit Y = S, O, NH, CH₂ und Z = C₆H₅, F, Cl.



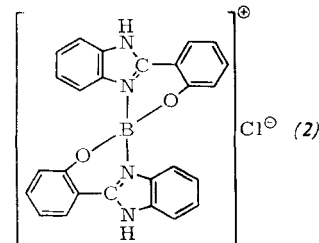
Y	Z	Fp (°C)	Farbe	Fluoreszenz in festem Zustand	Bemerkung
S	C ₆ H ₅ [1]	220	intensiv gelb	stark gelbgrün	
	F	280	hellgelb	schwach hellblau	
	Cl	330–340 (Zers.)	gelb	schwach blau	hydrolyseempfindlich
O	C ₆ H ₅	195	farblos bis schwach grünlich	blau bis hellblau	
	F	218–219	farblos	blauviolett	
	Cl	240–245 (Zers.)	farblos bis schwach violett	schwach blau	hydrolyseempfindlich
NH	C ₆ H ₅	400–440 (Zers.)	farblos	dunkelblau	
	F	356–357	farblos	blau	
CH ₂	C ₆ H ₅	227–229 (Zers.)	stark gelbgrün	stark gelbgrün	
	F	280 (Zers.)	gelblich	hellblau	
	Cl	200–205 (Zers.)	gelb	schwach gelb	hydrolyseempfindlich

Die Verbindungen verhalten sich wie Metallchelate, wobei die BZ₂⁺-Gruppe die Stelle eines koordinativ zweibindigen Metallkations einnimmt.

Als „Chelatbildner“ wurden die 2-(2-Hydroxyphenyl)-Derivate des Benzthiazols, Benzoxazols, Benzimidazols und des Indols verwendet. Im letzten Fall wird durch die Chelatbildung das Indol-Indolenin-Tautomeriegleichgewicht ganz zur Seite des Indolenins verschoben. Die C=N-Valenzschwingung bei ca. 1610 cm⁻¹ tritt im freien Indol nur geschwächt auf, in Indolenin-BZ₂-Chelaten jedoch in gleicher Stärke wie bei den übrigen Chelaten.

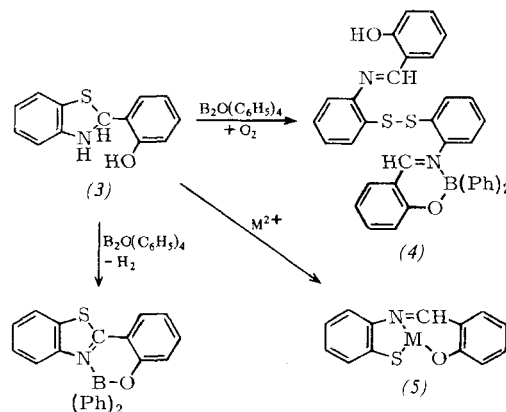
Darstellung: Die Chelatbildner wurden in Benzol, Dioxan oder Äther gelöst, mit einer Lösung der Bor-Verbindung (Tetraphenyldiboroxid, BF₃, BCl₃) in geringem Überschuß versetzt und 1–2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen und Abdampfen des Lösungsmittels kristallisieren die Borchelate aus. Sie wurden umkristallisiert oder durch Zugabe von Toluol und Einengen (für Y = NH) umgefällt. Verbindungen mit Z = Cl konnten nur durch Waschen mit Äther oder Dioxan gereinigt werden. Die Verbindung mit Y = CH₂ und Z = Cl wurde bei –40 °C hergestellt.

Bei der Umsetzung des 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzimidazols mit BCl₃ in Dioxan konnte die Verbindung des Typs (1) nicht isoliert werden. Es entstand unmittelbar die salzartige Verbindung (2). Die farblose Substanz schmilzt oder zersetzt



sich nicht bis 370 °C, ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser schwer löslich, wird aber beim Stehen mit Wasser langsam hydrolysiert, wie die Zunahme der Leitfähigkeit zeigt.

Diphenyl- und Difluorborchelate des 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzthiazols entstehen auch aus dem 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzthiazolin (3) und Tetraphenyldiboroxid oder BF₃ unter H₂-Entwicklung. Bei Gegenwart von Sauerstoff verläuft die Reaktion zu ca. 25 % unter Bildung eines Disulfids, in dem mit Tetraphenyldiboroxid nur eine, (4) (Fp 130–135 °C, gelblicher), mit BF₃ dagegen beide Chelatgruppierungen (Fp 276–277 °C, gelb, blaugrüne Fluoreszenz) umgesetzt werden können.



Die Reaktion des Thiazolins (3) mit Borverbindungen steht im Gegensatz zu der mit Metallkationen (Cu, Zn, Cd), mit denen es unter Aufspaltung der C–S-Bindung als dreizähliger Chelatbildner zu einem Azomethinchelat (5) reagiert [2]. Da bei der Reaktion von Borverbindungen mit dreizähligen Chelatbildnern, die nur O und N als Ligandgruppen enthalten, eine den Metallchelaten analoge Umsetzung unter Abspaltung einer zweiten Z-Gruppe durchaus möglich ist [3], dürfte die Ursache für das abweichende Verhalten beim Thiazolin in der geringen Stabilität der B–S-Bindung zu suchen sein. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß auch aus Phenylboronsäure und 2-(2-Hydroxyphenyl)benzthiazolin (3) kein der Verbindung (5) analoges Phenylbor-azomethinchelat [B(C₆H₅)₂⁺ anstelle des M] erhalten werden kann.

Eingegangen am 27. September 1967 [Z 630]

[*] Prof. Dr. F. Umland und Dipl.-Chem. E. Hohaus
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] C. Schleyerbach, Dissertation, Technische Hochschule Hannover, 1965.

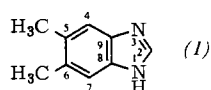
[2] F. Umland, B. K. Poddar u. H. Stegemeyer, Z. analyt. Chem. 216, 125 (1966).

[3] F. Umland u. B. K. Poddar, Angew. Chem. 77, 1012 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 958 (1965).

Biosynthese des 5,6-Dimethylbenzimidazols^[1]

Von P. Renz und K. Reinhold^[*]

Propionibacterium shermanii bildet anaerob in Gegenwart von Kobalt Cobinamid. Aerob entsteht daraus bei Zugabe von Milchsäure größtenteils Cobalamin [α -(5,6-Dimethylbenzimidazolyl)-cobamid]. Da Milchsäure von Propionsäurebakterien in Acetyl-Coenzym A umgewandelt wird^[2], war es möglich, bei Einsatz von [2-¹⁴C]-Natrium-D,L-lactat und [2,3-¹⁴C₂]-Natrium-D,L-lactat zu prüfen, ob das im Cobalamin enthaltene 5,6-Dimethylbenzimidazol (1) wie zahlreiche andere aromatische Verbindungen aus Acetat-Einheiten entsteht.



Hierzu wurde Bakterienfeuchtmasse von *P. shermanii* nach zweitägigem anaeroben Wachstum durch Zentrifugieren gewonnen. 10×25 g der Masse (Cobinamidgehalt 1–2 mg/25 g) wurden in 400 ml sterilem 1/15 M Phosphatpuffer (pH = 7,0) aufgeschlämmt und mit 8 ml einer 50-proz. Natriumlactat-Lösung versetzt, die 10 μ C radioaktives Lactat enthielt. Die Ansätze wurden 50 Std. bei 30 °C geschüttelt. Nach Isolierung des entstandenen Vitamins B₁₂ wurde dieses mit HCl^[3] zu (1) abgebaut. Zur Bestimmung der Radioaktivität in den beiden Methylgruppen und in C-5 und C-6 wurde (1) nach Kuhn-Roth^[4] abgebaut, wobei 1 Molekül (1) 2 Moleküle Essigsäure lieferte. Die Essigsäure wurde weiter zu Methylamin und CO₂ abgebaut^[5]. Da beim Kuhn-Roth-Abbau die restlichen C-Atome zu CO₂ oxidiert werden, mußte (1) für die Radioaktivitätsbestimmung in C-4, C-7, C-8 und C-9 in Anlehnung an eine Methode von Efros et al.^[6] zu Imidazol-4,5-dicarbon säure abgebaut und diese zu Imidazol decarbo-

Radioaktivitätsverteilung im markierten 5,6-Dimethylbenzimidazol (Impulse min⁻¹ mmol⁻¹).

	[2- ¹⁴ C]-Lactat	[2,3- ¹⁴ C ₂]-Lactat
(1)	4230	12000
CH ₃	146	1170
C-5 + C-6	730	1170
C-4 + C-7	0	2090
C-2 + C-8 + C-9	1022	730
Summe	1898	5160
% der eingesetzten Radioaktivität	45 [a]	43 [a]

[a] Daß in den Bruchstücken nur 45 bzw. 43 % der eingesetzten Radioaktivität gefunden wurde, ist darauf zurückzuführen, daß (1) in Äthanol/Dioxan/Toluol, die Bruchstücke in Hyamine/Toluol gemessen wurden.

xyliert werden^[7]. Die Radioaktivität in C-2 wurde nicht getrennt ermittelt.

Die Tabelle zeigt, daß bei Einsatz von [2-¹⁴C]-Lactat überwiegend C-2, C-5, C-6, C-8 und C-9 markiert sind, bei Einsatz von [2,3-¹⁴C₂]-Lactat dagegen sämtliche Bruchstücke. Diese Verteilung der Radioaktivität ist die gleiche, die Plaut^[8] für den Dimethylbenzolzring des Riboflavins nachgewiesen hat. Der Aufbau dieses Rings erfolgt demnach bei Riboflavin und Cobalamin nach dem gleichen Schema.

Eingegangen am 5. Oktober 1967 [Z 632]

[*] Dr. P. Renz und Dipl.-Chem. K. Reinhold
Institut für Biochemie und Biotechnologie der Universität
7 Stuttgart N, Azenbergstraße 14

[1] IX. Mitteilung über Biosynthesen in der Cobalamin-Reihe. – VIII. Mitteilung: P. Renz, Angew. Chem. 79, 311 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 368 (1967).

[2] S. H. G. Allen, R. W. Kellermeyer, R. L. Stjernholm u. H. G. Wood, J. Bacteriol. 87, 171 (1964).

[3] N. G. Brink u. K. Folkers, J. Amer. chem. Soc. 72, 4442 (1950).

[4] R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1274 (1933).

[5] E. F. Phares, Arch. Biochem. Biophysics 33, 17 (1951).

[6] L. S. Efros, N. V. Khromov, L. R. Davidenko u. M. M. Nedel, Z. obšč. Chim. 26, 455 (1956); Chem. Abstr. 50, 13881f (1956).

[7] H. R. Snyder, R. G. Handrick u. L. A. Brooks, Org. Syntheses 22, 65 (1942).

[8] G. W. E. Plaut, J. biol. Chemistry 211, 111 (1954).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neues über Darstellung und Eigenschaften anorganischer Halogenamine

Von J. Jander^[*]

Anorganische Halogenamine können neuerdings durch Disproportionierung der Halogene mit Ammoniak bei etwa –75 °C gewonnen werden. Das hierbei u.a. isolierte rotbraune NJ₃·NH₃ zeigt tatsächlich die dieser Formel entsprechende Struktur und ist nicht etwa ein 1:1-Addukt aus NHJ₂ und NH₂J. Dies folgt aus der – analytisch wie IR-spektroskopisch untersuchten – Behandlung mit Pyridin oder Chinolin, bei welcher das Ammoniak durch die N-Basen ersetzt wird, ohne daß die NJ₃-Baueinheit zerstört wird^[1]. Die von Bärnighausen und Hartl^[2] röntgenographisch aufgeklärte Struktur zeigt NJ₄-Tetraeder, die über gemeinsame Jodatome zu Ketten verknüpft sind. An einem Jodatome jedes NJ₄-Tetraeders ist zusätzlich ein Ammoniakmolekül durch eine Charge-Transfer-Bindung gebunden.

Um den Zerfall des Monochloramins NH₂Cl über das instabile Imen oder Nitren NH aufzuklären, wurde Mono-

chloramin bei –75 °C in Dimethyl-2-buten mit Phenyllithium umgesetzt. Zwar lief die erwartete α -Eliminierung in guter Ausbeute an, wie an dem gebildeten Benzol erkannt werden konnte, doch entstanden nur 3 % 2,2,3,3-Tetramethylaziridin. Während der Reaktion fiel ein weißer Niederschlag aus, der beim Erwärmen N₂ und NH₃ entwickelte. Der Niederschlag ist bei –75 °C etwas ätherlöslich; die klaren Lösungen scheiden beim Erwärmen LiCl aus. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob es sich bei dem Niederschlag um LiNHCl oder ein Folgeprodukt dieser Verbindung handelt^[3].

[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 25. Juli 1967]

[VB 95]

[*] Prof. Dr. J. Jander

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36

[1] J. Jander u. L. Bayersdorfer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] H. Hartl, H. Bärnighausen u. J. Jander, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] J. Fischer, Dissertation, T.H. München 1967.