

strukturelle Verwandtschaft zum Lysozym des Hühnereiweißes. Folgen wir Brew et al.^[142], so läßt die weite Verbreitung von Lysozym im Tierreich und das ausschließliche Vorkommen von α -Lactalbumin und Lactose in der Milch auf eine direkte Evolution von α -Lactalbumin aus Lysozym in einem Vorfahren der Säugetiere als einen ersten Schritt der Evolution von Lactose-Synthetase und der Milchdrüsen schließen. – Auch zwischen Avidinen und Lysozymen bestehen genetische Beziehungen^[143].

Lysozym und α -Lactalbumin haben zwar ähnliche chemische Strukturen^[142], doch fehlt dem α -Lactalbumin die lysierende Wirkung, vermutlich weil die für die Aktivität des Hühnerlysozys wichtige Aminosäure 35 (Glu) durch Histidin ersetzt ist.

Trotz der Tatsache, daß Hühnereiweiß-, Phagen- und Papayalatelysozym völlig verschieden zusammengesetzt sind, lysieren alle diese Enzyme die Zellen von *M. lysodeikticus*. Hühnereiweiß-Lysozym, andere Vogellysozyme (sogar Gänselfysozym mit seinen sehr abweichenden Eigenschaften), menschliche Lysozyme (Mol.-Gew. 15000)^[96, 107] usw. haben ähnliche Strukturen und aktive Zentren (Abb. 5) und scheinen die

Aufgabe zu haben, Bakterienzellwände zu verdauen, während Phagenlysozym (Mol.-Gew. 18000)^[119] eine spezifische Affinität zu *E. coli*-Zellen zu haben scheint. Papayalatelysozym (Mol.-Gew. 25000)^[128] reagiert mehr als Chitinase denn als Lysozym; der Tryptophanrest scheint am aktiven Zentrum nicht mehr beteiligt zu sein.

Auch Weißrüberlysozym und Lysozyme aus Invertebraten sind weitaus bessere Chitininasen als Muraminidasen. So stellt sich die Frage, ob diese letzteren Enzyme noch zu den Lysozymen gezählt werden können, die, laut offizieller Nomenklatur, vor allem Muraminidasen („Mucopeptide, *N*-Acetylmuramylhydrolasen“) sein sollen mit schwacher Chitinaseaktivität. Diese muß jedoch vorhanden sein, denn ein Enzym aus *Chalaropsis*^[144], das nur eine Muraminidase ist, wurde nicht Lysozym genannt.

Eingegangen am 19. Juni 1968 [A 686]

[142] K. Brew, T. C. Vanaman u. R. L. Hill, J. biol. Chemistry 242, 3747 (1967).

[143] N. M. Green, Nature (London) 217, 254 (1968).

[144] J. H. Hash u. M. V. Rothlauf, J. biol. Chemistry 242, 5586 (1967).

ZUSCHRIFTEN

Organometallsubstituierte Sulfide als Liganden in Pentacarbonylchrom(0)-Komplexen^[**]

Von H. Schumann, O. Stelzer und W. Gick^[*]

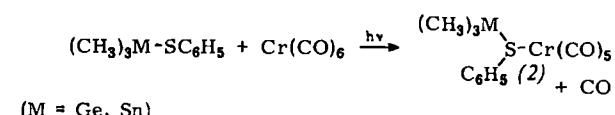
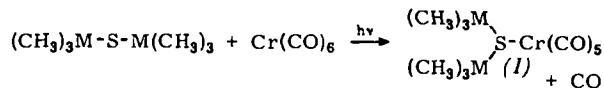
Organogermanium-, -zinn- und -bleisulfide sind erstaunlich stabil, was vielfach mit einer Beteiligung der freien Elektronenpaare des Schwefels an der Metall-Schwefel-Bindung im Sinne von ($p \rightarrow d$)- π -Mehrfachbindungsanteilen begründet wird^[1]. Übereinstimmend damit sollten Trimethylgermyl- und Trimethylstannylsulfide sich komplexchemisch anders verhalten als Dialkyl- oder Diarylsulfide, die in einer Vielzahl von Komplexen als σ -Donoren auftreten^[2]. So ergaben bisherige Untersuchungen^[3], daß bei Reaktionen zwischen Übergangsmetallcarbonylen und Organozinnssulfiden die Zinn-Schwefel-Bindungen gespalten wurden; es gelang nicht, beständige Komplexe mit Organozinnssulfiden als Liganden darzustellen.

Durch Umsetzung von Bis(trimethylgermyl)-, Bis(trimethylstannylyl)-, Phenyltrimethylgermyl- oder Phenyltrimethylstannylsulfid mit Hexacarbonylchrom in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur unter UV-Bestrahlung^[4] konnten wir nun erstmals stabile Carbonylchrom(0)-Komplexe mit organometallsubstituierten Sulfiden als Liganden synthetisieren.

Die Wahl des Lösungsmittels ist hierbei von entscheidender Bedeutung. Verwendet man an Stelle von THF etwa Pentan, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit stark verringert; dies dürfte einerseits auf die unterschiedliche Löslichkeit des Hexacarbonylchroms in diesen Solventien, andererseits aber auch auf eine Teilnahme von THF am Reaktionsablauf zurückzuführen sein^[5].

Die Verbindungen (1) und (2) sind gegen Luftsauerstoff und Wasser empfindlich, ihre thermische Beständigkeit ist wesentlich geringer als die der entsprechenden Organometallphosphin-Komplexe^[6].

Die IR-Spektren zeigen infolge Aufhebung der Entartung der E_1 -Schwingung unter dem Einfluß der unsymmetrischen



Verbindung, M =	Zers.-P. (°C)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	δCH_3 [a] (Hz)	ν_{CrS} (cm ⁻¹)	ν_{MS} (cm ⁻¹)	ν_{MS} [b] (cm ⁻¹)	λ (nm)
(1a), Ge	70	2066	-49	449	383	414	420
		1984			360	366	$\epsilon = 895$
		1930					
		1912					
(1b), Sn	95	2087	-45	447	325	366	435
		2004			348	321	$\epsilon = 816$
		1956					
		1937					
(2a), Ge	45	2079	-46	446	367	374	413
		1996					$\epsilon = 774$
		1949					
		1930					
(2b), Sn	45	2074	-44	451	342	342	417
		1996					$\epsilon = 1200$
		1949					
		1926					

[a] 5-proz. Lösung in CDCl_3 , TMS als externer Standard.

[b] Im freien Organometall sulfid.

Liganden^[7] vier CO-Valenzschwingungen für das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gerüst, deren Lage nur wenig vom Komplexpartner abhängig ist. Auch die CrS- und MS-Valenzschwingungen ändern ihre Frequenzen innerhalb der Reihe nur geringfügig. Bei

allen vier Verbindungen wird im Bereich von 250–800 nm ihrer gelben Farbe entsprechend eine Absorptionsbande beobachtet, die sich beim Übergang von M = Ge zu M = Sn ins Langwellige verschiebt.

Aus der bemerkenswerten Stabilität von (1) und (2) geht hervor, daß die Blockierung eines freien Elektronenpaares des Schwefels in Organometallsulfiden durch Komplexbildung nicht notwendig die Spaltung der Metall-Schwefel-Bindung bewirkt, und daß somit Organogermanium- und Organozinnssulfide in gleicher Weise wie Dialkyl- oder Diarylsulfide in Übergangsmetallkomplexen als σ -Donoren auftreten können.

Arbeitsvorschrift:

In einer Bestrahlungsapparatur (Quarztauchschatz, Argon-Gegenstrom) werden 12 mmol Organometallsulfid und 12 mmol (2,6 g) Hexacarbonylchrom in 50 ml, über CaH_2 getrocknetem THF gelöst. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wird die Lösung mit einem Hg-Hochdruckbrenner^[4] bestrahlt. Leichter Unterdruck in einem zur Messung der CO-Entwicklung angeschlossenen Gasometer begünstigt die Reaktion, die nach 2 Std. Bestrahlungsdauer beendet ist; die Lösung hat sich orangegelb gefärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, und die Reaktionsprodukte (in allen Fällen hellgelbe Pulver; Ausbeuten quantitativ) lassen sich aus Pentan bei -40°C umkristallisieren.

Eingegangen am 3. September, ergänzt am 11. Oktober 1968 [Z 913]

[*] Doz. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. O. Stelzer und cand. chem. W. Gick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Vgl. E. W. Abel, R. P. Bush, C. R. Jenkins u. T. Zobel, Trans. Faraday Soc. 60, 1214 (1964).

[2] Vgl. W. Strohmeier, J. F. Guttenberger u. G. Popp, Chem. Ber. 98, 2248 (1965).

[3] E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse u. G. V. Hutson, J. chem. Soc. (London) A 1968, 687; E. W. Abel u. B. C. Crosse, ibid. A 1966, 1141, 1377; E. W. Abel, B. C. Crosse u. D. B. Brady, J. Amer. chem. Soc. 87, 4397 (1965).

[4] Quarzbrenner Q 81, Hanau.

[5] W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964).

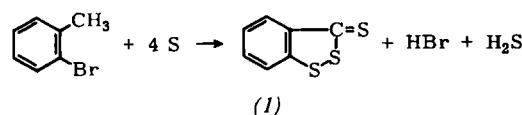
[6] H. Schumann u. O. Stelzer, Angew. Chem. 80, 318 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 300 (1968).

[7] E. O. Fischer u. R. Aman, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967). S. O. Grim, D. A. Wheatland u. W. McFarlane, J. Amer. chem. Soc. 89, 5573 (1967).

Anwesenheit von freiem Halogen oder SBr_2 vermindert die Ausbeute der Diarylpolsulfide.

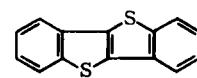
Ein Gemisch von 20,4 g (0,1 mol) Jodbenzol, 1,6 g (0,05 g-Atom) Schwefel und 4,8 g (\approx 0,05 mol) CuS wird 25 Std. unter Rühren gekocht (190 – 200°C), mit Benzol verdünnt, filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Neben 7,5 g unverändertem Jodbenzol erhält man 5,0 g eines später kristallisierenden Öls mit Thiophenolgeruch. Nach Umkristallisieren aus n-Hexan betrug die Ausbeute an Diphenyldisulfid ($\text{Fp} = 60$ – 61°C) 3,0 g (44 % Ausbeute, bez. auf umgesetztes Jodbenzol).

Bei 25-stündigem Kochen eines Gemisches von 17,1 g (0,1 mol) *p*-Bromtoluol, 1,6 g (0,05 g-Atom) Schwefel und 4,8 g (\approx 0,05 mol) CuS erhält man Di-*p*-tolyldisulfid vom $\text{Fp} = 44$ – 45°C ($\text{Fp} = 45$ – 48°C ^[2]). Bei Einsatz der doppelten Schwefelmenge ließ sich Di-*p*-tolyltrisulfid vom $\text{Fp} = 80$ bis 81°C ($\text{Fp} = 82^\circ\text{C}$ ^[2]) isolieren.

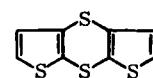


Durch Schwefelung von *o*-Bromtoluol (ohne CuS) erhält man 3*H*-Benzoc[*c*]-[1,2]-dithiol-3-thion (1). Dazu wird eine Lösung von 17,1 g (0,1 mol) *o*-Bromtoluol in 30 ml *o*-Dichlorbenzol 30 Std. mit 32,0 g (1 g-Atom) Schwefel und 0,01 g Dimorpholinodisulfid gekocht. Der nach dem Erkalten ausgefallene Schwefel wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Beim Stehenlassen erhält man ein kristallisierendes Öl vom $\text{Kp} = 170$ bis $210^\circ\text{C}/2$ Torr, das mit Dimethylformamid vermischt und filtriert wird. Vom Filtrat wird das Dimethylformamid abgezogen; die verbleibenden roten Kristalle [2,7 g (15 %) rohe Substanz vom $\text{Fp} = 88$ – 89°C] wäscht man mit Äther; nach der Reinigung schmelzen sie bei 95 – 96°C ($\text{Fp} = 95$ – 98°C ^[2]). Die intermediäre Bildung von Di-*o*-tolylpolysulfiden wurde dünnenschichtchromatographisch belegt und durch Schwefelung von Di-*o*-tolyldisulfid bestätigt, bei der (1) in 7-proz. Ausbeute entstand.

Beim Eintropfen von *o*-Bromtoluol in ein bei 230°C siedendes Gemisch von Schwefel und *o*-Dichlorbenzol erhält man neben 1% (1) 5% Dibenzo-thieno[3,2-*b*]thiophen (2), das durch Pyrolyse von (1) entsteht^[3]. Bei 5-stündigem Erhitzen von (1) auf 260 – 280°C konnten dünnenschichtchromatographisch (2) und freier Schwefel nachgewiesen werden.



(2)



(3)

Auch 2-Jodthiophen reagiert mit Schwefel, jedoch tritt anscheinend Di-2-thienylsulfid als Primärprodukt auf. Daneben erhält man das bisher unbekannte Dithieno[2,3-*b*,3'-2'-*e*]-[1,4]-dithiin (3) vom $\text{Fp} = 88$ – 89°C , $m/e = 228$.

Eingegangen am 27. Januar 1969 [Z 940]

[*] Prof. Dr. M. G. Woronkov und Dipl.-Ing. A. N. Pereferkowitsch
Institut für Organische Synthese der Akademie
der Wissenschaften der Lettischen SSR
Riga 6, Aizkraukles-Straße 21 (UdSSR)

[1] M. G. Voronkov, V. E. Udre u. T. V. Lapina, 2. Organic Sulphur Symposium, Groningen 1966, Abstract of Papers, S. 38; Chim. heterociklicheskoj Soedinenij 1965, 683; 1966, 527; 1967, 633, 1003; 1968, 43, 49.

[2] E. E. Reid: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., New York 1960, Bd. III, S. 100, 398, 412.

[3] B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 (1947).

Neue Bildungsweise von schwefelhaltigen Heterocyclen

Von M. G. Woronkov und A. N. Pereferkowitsch^[*]

Arylhalogenalkane und Schwefel können bei 200 – 250°C zu den verschiedenartigsten schwefelhaltigen Heterocyclen reagieren^[1]. Jetzt fanden wir, daß Brom- und Jodderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe sich oberhalb 180°C ebenfalls mit Schwefel umsetzen, wobei primär Diarylpolsulfide gebildet werden:



Die durch Vakuumdestillation isolierten Di- und Trisulfide entstehen wahrscheinlich teilweise durch Zerfall der höheren Polysulfide.

Zur Bindung des freiwerdenden Halogens wurde in einigen Fällen Kupfer(II)-sulfid verwendet, das unter den Reaktionsbedingungen nicht mit den Arylhalogeniden reagiert. Die