

der incubierten Lösung auf und unterwarf ihn unter Solekühlung der Elektrophorese für 30 Min. bei 40 V/cm¹³). Die nicht gewanderten Aminosäuren wurden aus dem herausgeschnittenen Mittelstreifen mit dest. Wasser eluiert, die Eluate im Exsiccator getrocknet und, in wenig Wasser wiedergelöst, der Papierchromatographie in den üblichen Lösungsmitteln unterworfen. Dabei traten im Vergleich mit authent. Proben keine Abweichungen im R_F -Wert auf.

In derselben Weise ließen sich auch die kathodisch wandernden Komponenten (Alanin-methylester, Alanin-amid) rein darstellen und mit authent. Substanzproben identifizieren. Zur Sicherung der Ergebnisse wurden davon Hydrolysen mit Säure durchgeführt, wonach Alanin im Papierchromatogramm nachzuweisen war.

Isolierung von Alanin-methylester: 1.1 g Thiophenol und 0.7 g Methylglyoxal wurden, in 20 ccm absol. Alkohol gelöst, mit einem kleinen Überschuß von trockenem Ammoniumacetat versetzt. Die klare Lösung ließ man 12 Stdn. bei 20° stehen, setzte dann Triäthanolamin bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der sirupöse Rückstand lieferte bei der folgenden Destillation i. Vak. ein zwischen 50–70° übergehendes Destillat, das nach nochmaliger Destillation 0.1 g eines bei 60–65° übergehenden Öls gab. Dieses erwies sich im Papierchromatogramm und bei der Papierelektrophorese einheitlich als Alanin-methylester, nach Verseifung mit 2*n* HCl (100°, 5 Stdn.) als Alanin.

98. Muvaffak Seyhan: Notiz über einen Formazykomplex der Benzthiazol-Reihe

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 16. Februar 1955)

Es wird eine neue Formazyilverbindung beschrieben, welche an der Formazan-Kette mit einer Benzthiazolyl-Gruppe substituiert ist und in *o*-Stellung zu dieser Kette eine Carboxy-Gruppe trägt. Die Verbindung liefert mit Uranylacetat einen tieffarbigen Komplex, bei dem eine Koordinationsstelle am Uran-Atom durch ein zweites Formazylmolekül besetzt ist.

Vor kurzem wurden drei Formazyilverbindungen der Pyridin- bzw. der Chinolin-Reihe beschrieben, die mit Uranylacetat tieffarbige Komplexe liefern. Während bei den Urankomplexen der Chinolin-Reihe, nämlich beim Uranyl-(*N*-phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan)¹) und beim Uranyl-(*N*-phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[5.6-benzochinolyl-(2)]-formazan)²), das Uran statt mit sechs nur mit fünf Liganden verknüpft und infolgedessen koordinativ ungesättigt ist, liefert die Formazyilverbindung der Pyridin-Reihe, nämlich das *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[pyridyl-(2)]-formazan, mit Uranylacetat einen Komplex, bei dem das Uran die Koordinationszahl sechs betätigt, indem eine Koordinationsstelle am Uran-Atom durch ein zweites Formazylmolekül besetzt wird³). Da in allen diesen Formazyilverbindungen nur die am C-Atom der Formazan-Kette substituierte Gruppe verschieden ist, können die Unstimmigkeiten der Koordinationszahlen des

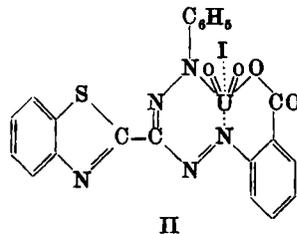
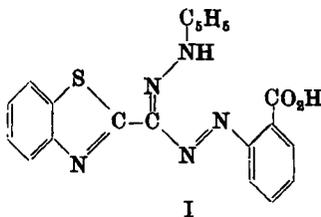
¹³) Th. Wieland u. G. Pfeleiderer, *Angew. Chem.* **67**, [1955], im Druck.

¹) M. Seyhan, *Chem. Ber.* **87**, 397 [1954].

²) M. Seyhan, *Chem. Ber.* **88**, 212 [1955].

³) M. Seyhan, *Chem. Ber.* **87**, 1124 [1954].

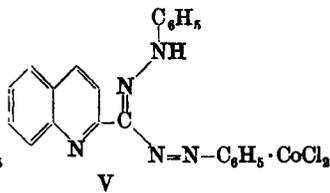
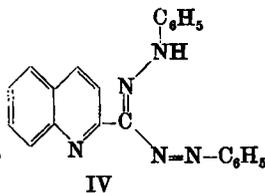
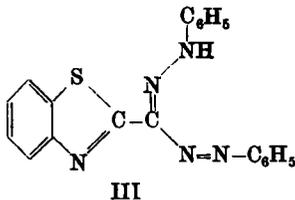
Uran-Atoms vielleicht auf die Raumbeanspruchung dieser Gruppe zurückgeführt werden. Zur weiteren Aufklärung dieser Verhältnisse wurde nun eine neue Formazylverbindung der Benzthiazol-Reihe, nämlich das *N*-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[benzthiazolyl-(2)]-formazan (I), dargestellt, das sich durch Kuppelung von diazotierter Anthranilsäure mit Benzthiazol-aldehyd-(2)-phenylhydrazon in stark alkalischer Lösung gewinnen läßt. Es liefert mit Uranylacetat in alkoholischer Lösung eine kristalline Verbindung, der nach der Analyse die Formel II zugeschrieben werden muß:



In diesem Komplexsalz II ist eine Koordinationsstelle am Uran-Atom durch ein Formazylmolekül I besetzt. Danach übt die am C-Atom der Formazan-Kette substituierte Benzthiazolyl-Gruppe auf die Betätigung der Koordinationszahl von Uran dieselbe Wirkung wie die Pyridyl-Gruppe aus³⁾.

Wie bereits angekündigt²⁾, wurden mit den in *o*-Stellung zur Formazan-Kette unsubstituierten Formazylverbindungen Versuche unternommen. Aus ihnen sollten nämlich durch Behandeln mit Metallsalzen die entsprechenden Komplexe entstehen. Während das *N*-Phenyl-*N'*-phenyl-*C*-[benzthiazolyl-(2)]-formazan (III) weder mit Uranylacetat noch mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ einen Komplex bildet, liefert das *N*-Phenyl-*N'*-phenyl-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan (IV) in alkoholischer Lösung mit $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prachtvolle dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 252° (Zers.).

Nach der Analyse handelt es sich hier wahrscheinlich um eine Verbindung der Zusammensetzung V.



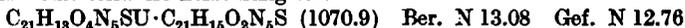
Beschreibung der Versuche⁴⁾

N-Phenyl-*N'*-[2-carboxy-phenyl]-*C*-[benzthiazolyl-(2)]-formazan (I): 200 mg Anthranilsäure werden in 1 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit einer konz. Lösung von 120 mg Natriumnitrit bei -5° diazotiert. Der Diazoniumsalzlösung wird eine Lösung von 270 mg Benzthiazol-aldehyd-(2)-phenylhydrazon und 250 mg Natriumhydroxyd in 40 ccm Methanol bei 0° zugegeben. Sofort fällt die Formazylverbindung I aus. Nach 2 Stdn. wird filtriert. Aus Alkohol umkristallisiert, orangefarbene Kristalle vom Schmp. 257° (Zers.); Ausb. 240 mg.

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_5\text{S}$ (401.4) Ber. C 62.83 H 3.77 Gef. C 62.78 H 4.01

⁴⁾ Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium (Leitung: Doz. Dr. L. Loewe) ausgeführt.

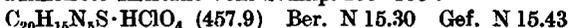
Additionsprodukt aus Urankomplex (II): Die alkohol. Lösungen von 50 mg der Verbindung I und 50 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemperatur unter Rückfluß 2 Stdn. gekocht. Die dunkelrote Lösung wird dann eingengt und stehengelassen. Nach einigen Tagen werden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen; dunkelrote Kristalle. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Ab 234° tritt eine teilweise Zersetzung ein.



N-Phenyl-*N'*-phenyl-*C*-[benzthiazolyl-(2)]-formazan (III): Die Darstellung erfolgt analog der Verbindung I durch Kuppelung von 75 mg diazotiertem Anilin mit einer stark alkalisch gemachten methanol. Lösung von 120 mg Benzthiazol-aldehyd-(2)-phenylhydrazon. Aus Alkohol umkristallisiert, rote Kristalle vom Schmp. 185 bis 186° (Zers.); Ausb. 80 mg.



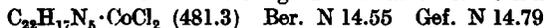
Auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure zur roten Eisessiglösung scheidet sich das Perchlorat ab; dunkelrote Kristalle vom Schmp. 165–166°.



N-Phenyl-*N'*-phenyl-*C*-[chinolyl-(2)]-formazan (IV): 190 mg diazotiertes Anilin wird mit einer stark alkalisch gemachten methanol. Lösung von 390 mg Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon gekuppelt. Nach 2 Stdn. wird von etwas abgeschiedenem Chinolin-aldehyd-(2)-phenylhydrazon abfiltriert und die klare rote Lösung mit Eisessig angesäuert. Auf Zusatz von Wasser fällt die Formazyilverbindung IV aus. Dunkelrote Kristalle; Ausb. 280 mg. Das Perchlorat, dargestellt wie oben, bildet dunkelrote Kristalle vom Schmp. 192–193°.



Additionsprodukt aus IV mit Kobaltchlorid (V): Die alkohol. Lösungen von 50 mg der Verbindung IV und 30 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß kurze Zeit gekocht. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Prachtvolle dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 252° (Zers.).



99. Hans Brockmann und Hans Musso: Hydrolytischer Abbau der Geomycine; Geomycin, III. ¹⁾Mitteil.¹⁾ Antibiotica aus Actinomyceten. XXX. ¹⁾Mitteil.¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 31. Januar 1955)

Bei der Säurehydrolyse des Geomycins entstehen neben Ammoniak und Kohlendioxyd zwei basische Abbauprodukte, die als kristallisierte Salze isoliert wurden. Das eine ließ sich als *L*-β-Lysin identifizieren, das andere, Geamin genannt, ist eine Aminosäure $C_6H_{12}O_5N_4$, die offenbar einen Amino-imidazolring enthält.

Vor kurzem haben wir aus *Streptomyces xanthophaeus*²⁾ das Geomycin, einen basischen, auch gegen gramnegative Bakterien wirksamen Antibiotica-Komplex isoliert, der sich durch Verteilungschromatographie in die Geomycine A, B, C und D zerlegen ließ³⁾. Er liefert ebenso wie seine reinen Kompo-

¹⁾ II. bzw. XXIX. ¹⁾Mitteil.: H. Brockmann u. H. Musso, Chem. Ber. 87, 1779 [1954]. ²⁾ W. Lindenbein, Arch. Mikrobiol. 17, 361 [1952].

³⁾ H. Brockmann u. H. Musso, Naturwissenschaften 41, 451 [1954]; Chem. Ber. 87, 1779 [1954].