Beiträge
zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. XI¹
Zur Existenz von 5-Thion-1.2.3.4-tetrazolidin

K.-H. LINKE und J. DAHM

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln
(Z. Naturforsch. **24b**, 260 [1969]; eingegangen am 31. Oktober 1968)

5-Thion-1.2.3.4-tetrazolidin (2) soll nach GUHA und DE² durch mehrstündiges Erhitzen eines Gemisches der Hydrochloride von Thiocarbohydrazid (1) und Hydrazin auf 170–180 °C gebildet werden:

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Gebiet des Hydrazins und seiner Derivate untersuchten wir diese interessante, jedoch sehr fragwürdig erscheinende Ringschlußreaktion, bei der ohne ersichtliche Stabilisierungseinflüsse unter Ausbildung einer neuen Stick-

stoff-Stickstoff-Bindung ein Derivat des außerordentlich instabilen Tetrazans^{1,3} entstehen soll.

Die von GUHA et al.² angeführte Arbeitsweise zur Darstellung von (2) wurde mehrmals von uns wiederholt. Wir verwendeten bei unseren Untersuchungen sowohl das Mono- als auch das Dihydrochlorid des Hydrazins, da von den genannten Autoren² keine Angaben vorliegen, welches Hydrochlorid sie einsetzten. Alle unsere Versuche zur Darstellung von (2) blieben jedoch erfolglos. Erhalten wurden jeweils Substanzen, die sich erst oberhalb 200 °C langsam zersetzten, also nicht den angegebenen Schmelzpunkt von 126–127 °C zeigten, und offensichtlich polymere Verbindungen darstellen. Auch bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionsprodukte konnten wir (2) nicht nachweisen.

Danach dürfte sicher sein, daß (2) nach dieser einzigen bisher in der Literatur beschriebenen Darstellungsmethode nicht zu erhalten ist und daher die Frage nach der Existenz von (2) zur Zeit verneint werden muß.

Herrn Prof. Dr. F. FEHÉR danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln.

¹ X. Mitt.: K.-H. LINKE u. H. LINGMANN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² P. C. GUHA u. S. C. DE, J. Indian. chem. Soc. **1**, 141 [1925]; Beilsteins Handbuch, 4. Aufl. 2. Erg.-Werk, Bd. 26, S. 243,

Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954; C. **1925** II, 2000; C. A. **19**, 2206 [1925].

³ F. FEHÉR u. K.-H. LINKE, J. prakt. Chem. **32**, 190 [1966].

**Enthält die anorganische Knochensubstanz
Hydrogenphosphat-Gruppen? ***

ROBERT KLEMENT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **24b**, 260–261 [1969]; eingeg. am 9. November 1968)

Die anorganische Knochensubstanz (aKns), als deren Hauptbestandteil carbonathaltiger Hydroxylapatit nachgewiesen ist, soll nach der Meinung einiger Forscher¹ Hydrogenphosphat-Gruppen (HPO_4^{2-}) als Bauteile des Kristallgitters des Hydroxylapatits enthalten. Der Einbau solcher Gruppen in das Apatitgitter ist schon aus kristallchemischen Überlegungen unwahrscheinlich. Die experimentellen Beweise für ihr Vorhandensein stützen sich vornehmlich auf IR-Spektren, deren Interpretation jedoch angezweifelt wird². Soweit mir bekannt, wird in nur einer Untersuchung³ eine quantitative Bestimmung der HPO_4^{2-} -Gruppen mitgeteilt. Die Bestimmung fußt auf der Bildung von Diphosphat (Pyrophosphat) beim Erhitzen von sekun-

därem Monophosphat auf etwa 350 °C: $2 \text{HPO}_4^{2-} = \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$. Das so entstandene Diphosphat trennen die Autoren³ von der großen Menge des verbleibenden Monophosphats (aus den PO_4^{3-} -Gruppen des Apatits) in schwach salzsaurer Lösung durch Ionenaustausch-Chromatographie. Die Verf. finden nach diesem Verfahren etwa 4 Gew.-% $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ im ursprünglichen Knochen.

Kein Autor hat aber bis jetzt versucht, das auf die geschilderte Weise etwa gebildete Diphosphat zu identifizieren und dadurch einen experimentellen chemischen Beweis für die Anwesenheit von HPO_4^{2-} -Gruppen in der aKns zu erbringen. Dies ist aber auf einfache und zweifelsfreie Weise durch Papierchromatographie möglich.

Wenn man entfetteten Knochen nach den Angaben in l. c.³ auf 350 °C erhitzt, bis die organische Substanz verbrannt ist, den leicht grau gefärbten Rückstand in 0,1-n. HCl löst und diese Lösung auf Papier chromatographiert, so erhält man das in Abb. 1 gezeigte Ergebnis (Versuchsbedingungen s. Legende der

* Vorgetragen bei dem Internat. Sympos. on Structural Properties of Hydroxyapatite and Related Compounds, Nat. Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, USA, 12. bis 14. 9. 1968.

¹ M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR u. J. MELLON, Bull. Soc. chim. France **3**, D 138 [1949]; M. J. DALLEMAGNE, CL. FABRY u. A. S. POSNER, Biochim. biophysica Acta [Amster-

dam] **15**, 304 [1954]; A. S. POSNER, in: J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its compounds, Vol. II, 1403, New York 1962.

² D. MCCONNELL, Naturwissenschaften **52**, 183 [1965].

³ H. HERMAN u. M. J. DALLEMAGNE, Arch. oral. Biol. **5**, 137 [1961].

Abb. 1. Papierchromatogramme von Knochen nach Erhitzung auf 350 °C. Verfahren nach GRUNZE und THILO⁵, aufsteigend, saures Laufmittel I. Papier Schleicher & Schüll 2040 a. Entwicklung mit perchlorsaurer Ammoniummolybdat-Lösung und UV-Licht⁶. a) Bahn I: 4,69 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ + 0,513 g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O , davon 0,001 ml aufgetragen. Bahn II: Mit Aceton entfetteter Rinder-Röhrenknochen, auf 350 °C erhitzt, davon 150 mg in 10 ml 0,1-n. HCl gelöst, davon 0,003 ml aufgetragen. Bahn III: Zu 5 ml Lösung von Bahn II zugefügt 36 mg $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ + 1 Tropfen 2-n. HCl, davon 0,003 ml aufgetragen. Bahn IV: Die gleichen Salz-mengen wie bei Bahn I, gelöst in 100 ml 0,1-n. HCl, davon 0,001 ml aufgetragen. b) Bahn I und IV wie in a. Bahn II: Nicht entfetteter Wirbelknochen von Kabeljau, auf 350 °C erhitzt. Davon 150 mg in 10 ml 0,1-n. HCl gelöst, davon 0,003 ml aufgetragen. Bahn III: „calcium deficient apatite“ nach BERRY⁷ (Ca/P = 1,44), auf 350 °C erhitzt, davon 150 mg in 10 ml 0,1-n. HCl gelöst, davon 0,003 ml aufgetragen.

Abb. 1). Sowohl Rinder-Röhrenknochen als auch Wirbelknochen von Kabeljau (*Gadus morrhua*), jeweils auf 350 °C erhitzt, enthalten *keine Spur von Diphosphat*, bezeugt durch das *Fehlen* des Diphosphat-Fleckes auf dem Papierchromatogramm. Daher kann also der native Knochen *keine* HPO_4^{2-} -Gruppen im Gitter des carbonathaltigen Hydroxylapatites enthalten! Der Befund von HERMAN und DALLAMAGNE³ beruht somit auf einem Irrtum.

Erhitzt man einen „calcium deficient apatite“ oder „non stoichiometric apatite“, der erfahrungsgemäß einen verschiedenen großen Anteil an HPO_4^{2-} -Gruppen enthält — in Abhängigkeit von den Bedingungen der Herstellung — auf 350 °C, so muß aus diesen Diphosphat entstehen. Wie Bahn III in Abb. 1 b zeigt, ist dies der Fall. Dieser Befund bildet die Stütze für die Gültigkeit der hier beschriebenen *chemischen* Beweisführung für die *Abwesenheit* von HPO_4^{2-} -Gruppen in der aKns.

Alle Versuche, die Zusammensetzung der aKns mit Hilfe der Annahme von HPO_4^{2-} -Gruppen im Apatitgitter zu erklären, sind deshalb als Fehldeutungen zu betrachten. Durch den hier erhobenen Befund wird auch die Anschauung von HAYEK⁴, die aKns sei ein carbonathaltiges Octacalciumphosphat, unwahrscheinlich.

⁴ E. HAYEK, Klin. Wschr. **45**, 857 [1967].

⁵ H. GRUNZE u. E. THILO, S.-B. Dtsch. Akad. Wiss., Berlin **1953**, Nr. 5.

⁶ B. SANSONI, Angew. Chem. **65**, 423 [1953].

⁷ E. E. BERRY, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 317 [1967].