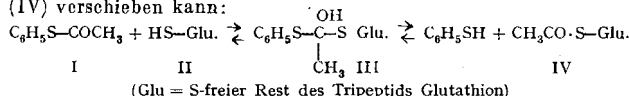


S-Acetyl-glutathion

Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND und EKKEHART
BOKELMANN

Organisch-chemisches Institut der Universität Mainz.

S-Acyl-Derivate des Thiophenols stellen sehr brauchbare Acylierungsreagentien für Amine dar, während sie mit Alkoholen kaum reagieren¹⁾. Es stand nun noch die Untersuchung ihrer Einwirkung auf Mercaptane aus, die wir am Beispiel des Umsatzes von S-Acetylthiophenol (I) (Thioessigsäurephenylester) mit dem biologisch interessanten Glutathion (II) vorgenommen haben. Es hat sich gezeigt, daß sich I in saurer wäßrig-methanolischer Lösung (p_H 3.2), wohl über eine Zwischenverbindung III mit II, in wenigen Stunden ins S-Acetyl-Gleichgewicht setzt, das man durch Verwendung eines 10fach molaren Überschusses am Acetyl-Donator I praktisch völlig nach der Seite des S-Acetylglutathions (IV) verschieben kann:



Die Abtrennung von den in einem solchen Ansatz vorhandenen Komponenten gestaltet sich infolge der Äther-Löslichkeit von Thiophenol, seinem Disulfid und unumgesetzten I sehr einfach; nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile i. V. bei 30° wurde der Rückstand einige Male mit Äther extrahiert, dann in der eben ausreichenden Menge an Wasser aufgenommen und bei 30° mit dem 3fachen Vol. an Methanol versetzt. Über Nacht kristallisierte das S-Acetylglutathion in sehr dünnen, zu Büscheln und Bündeln vereinigten Nadeln vom Fp 204° (korr. u. Zers.) in einer Ausbeute von über 70% aus. Die Verbindung ist nach einmaligem Umkristallisieren durch Auflösen in Wasser und vorsichtiges Ausfällen mit Methanol analysenrein, verbraucht in wäßriger saurer Lösung kein Jod und zeigt die von Lynen für S-Acetyl-CoA beschriebene verzögerte Nitroprussid-Reaktion²⁾ in geradzus klassischer Weise.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ (349,3) ber. C 41,25 H 5,5 N 12,02
gef. 41,19 5,45 11,80

R_F: in 25% wasser-haltigem Äthanol 0,3
in sek. Butanol-85proz. Ameisensäure-Wasser (75:15:10) 0,1.

Nachweis mit Ninhydrin, Nitroprussid-Na in NH_3 -Atmosphäre od. Hydroxylamin (s. unter 2)).

Zu ihrer weiteren Charakterisierung haben wir noch folgende Versuche angestellt:

1) Bestimmung des labilen Acetyl-Rests. Etwa 10 mg wurden in 1,0 ccm in NaOH bei Zimmertemp. gelöst. Nach 30 min wurde mit Schwefelsäure kongosauer gemacht und aus dem Ansatz die durch Alkali abgespaltene Essigsäure überdestilliert und titriert.

ber. $\text{CH}_3\text{CO}-$ 12,35%
gef. 12,2%

2) Nachweis einer „aktiven“ Acetyl-Gruppe mit Hydroxylamin. Einige Milligramm der Substanz wurden in wenigen Tropfen einer 5proz., mit Na-acetat auf p_H 6 gepufferten Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung versetzt und, anschließend der Papierchromatographie im Vergleich mit authentischer Acetylthiohamsäure

¹⁾ Th. Wieland, W. Schäfer u. E. Bokelmann, Liebigs Ann. Chem. 573, 99 [1951].

²⁾ F. Lynen u. E. Reichert, diese Ztschr. 63, 47 [1951]; dieselben u. L. Rueff, Liebigs Ann. Chem. 574, 1 [1951].

säure im erwähnten sek. Butanol-Gemisch unterworfen. Beim Besprühen mit methanolischer FeCl_3 -Lösung zeigte sich die aus IV entstandene Acetylthiohamsäure mit dem richtigen R_F -Wert (0,48) als kirschröter Flecken. Der Nachweis „aktiver“ Acetyl-Verbindungen in Papierchromatogrammen läßt sich auch dadurch führen, daß man die Hydroxamsäure und ihre roten Eisenkomplexe erst nachher auf dem Papier erzeugt. Dazu wird mit einer 10proz. $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -Lösung in 50proz. wäßrigem Pyridin besprüht, mit Warmluft getrocknet und mit Eisen(III)-chlorid-Reagens behandelt.

3) Papierchromatographie des Hydrolysats. Das Papierchromatogramm des durch 3 h Erhitzen mit halbkonz. HCl auf 110° gewonnene Hydrolysats zeigte nach Oxydation mit Jod mit Ninhydrin die Flecken von Cystin, Glycin und Glutaminsäure im unter 2) erwähnten Lösungsmittelgemisch.

Nicht nur Acetylthiophenol, sondern auch aliphatische S-Acetyl-mercaptane, von denen S-Acetyl-dimethyleysteamin näher untersucht wurde, sind in der Lage, ihren Acetyl-Rest in saurer Lösung auf andere Mercaptane zu übertragen, eine Reaktion, die nicht auf den Acetyl-Rest beschränkt bleibt. Es ist beabsichtigt, auf diesem neuen Weg anderweitig schwer zugängliche S-Acetyl-Derivate des Glutathions und anderer Sulfhydryl-Verbindungen darzustellen.

Herrn W. Lüttgens danken wir für die analytischen Bestimmungen, der Fa. Hofmann-La Roche A.G., Basel-Grenzach, für die Überlassung des Glutathions.

Eingeg. am 2. Januar 1952

[Z 12]

Frostschutz durch Lufttrübung

Von Prof. Dr. B. THÜRING, Karlsruhe-Durlach

Hierzu berichtete N. Weger (diese Ztschr. 63, 291 [1951]) über seine Untersuchungen betr. die Pflanzenschädlichkeit von Lufttrübungsmitteln in geschlossenen Räumen. Danach verursacht der zink-haltige Rauch der Frostpatrone „Fumex“ bei der Konzentration von 0,8 g/m³ beim Salat mäßige bis starke Verbrennungen. Er schließt daraus, daß gegen die Anwendung der Fumex-Patronen im Frostschutz Bedenken bestehen. Jedes Räucherverfahren kommt als Frostschutzmethode lediglich in freien Großräumen, nie aber in geschlossenen Räumen in Betracht. Die zahlreichen bisher bereits vorliegenden Erfahrungen mit der Fumex-Patrone im Frostschutz haben in Übereinstimmung mit den Prospekt-Angaben der Erzeuger-Firma gezeigt, daß die Konzentration von 0,01 g/m³ (dichter Nebel) den notwendigen Frostschutz bietet, und diese Konzentration, nur 1/80 der von N. Weger angewandten, keinerlei Verbrennungen hervorruft. Es ist nicht vertretbar, aus einer 80fachen Überkonzentration Bedenken gegen die Verwendung eines chemischen Mittels herzuleiten.

13. Juli 1951

B. Thüring

Entgegnung

Selbstverständlich kommen Lufttrübungsmittel als Frostschutz nur im Freien in Frage. Genau so selbstverständlich ist es jedoch, daß das Verhalten der Pflanzen zunächst in geschlossenen Räumen bei verschiedenen starken Konzentrationen studiert werden muß, da hier besser definierte Verhältnisse herrschen. Wird nun von den gesammelten Erfahrungen ausgehend im Freien die Dosierung schwächer gewählt, so muß sie doch hoch genug bleiben, um einen ausreichenden Schutz zu gewährleisten.

29. August 1951

N. G. Weger, Geisenheim [Z 9]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 6. November 1951

A. HEDVALL, Göteborg: Auflösung chemisch inaktiver Gase in Nichtmetallen und deren Einfluß auf die Reaktionsfähigkeit.

Beobachtungen der Praxis (Schwefel im Kühlkanal bei der Glasherstellung zur Erzielung einer bes. Glasoberfläche) zeigten, daß eine bestimmte Gasatmosphäre sehr individuelle Veränderungen des Festkörpers hervorrufen kann. Planmäßige Versuche in Göteborg konnten dies bestätigen. SiO_2 wurde in verschiedenen Gasatmosphären, bei verschiedener Temperatur und in verschiedener Zeit erhitzt. Mißt man danach die Reaktionsfähigkeit ($\text{CaO} + \text{SiO}_2$), so kann man feststellen, daß diese bei Vorbehandlung in einer O_2 -Atmosphäre größer und bei Vorbehandlung in einer SO_2 + O_2 -Atmosphäre kleiner ist. Hierdurch läßt sich obige Beobachtung bei der Glasherstellung deuten (Verkleinerung der Reaktionsfähigkeit = vergrößerte Widerstandsfähigkeit). α - und γ - Al_2O_3 zeigten

ebenfalls beim Erhitzen in N_2 - oder O_2 -Atmosphäre eine Änderung der Reaktionsfähigkeit mit dem Auftreten eines scharfen Maximums bei einer bestimmten Temperatur. Zur Deutung dieser Erscheinungen muß die Auflösung der Gase in den festen Körpern angenommen werden. In Göteborg wurden Experimente begonnen, um die Auflösung der Gase durch Druckmessungen zu bestätigen.

Neben der Reaktionsfähigkeit als Maß für den Einfluß der Vorbehandlung konnten in speziellen Fällen noch Kapillarkonstante und Adsorptionsfähigkeit herangezogen werden. Die Kapillarkonstante zeigte bei Glasröhren eine starke Abhängigkeit von der Vorbehandlungstemperatur. O_2 bewirkt einen beträchtlichen Anstieg mit ziemlich breitem Maximum, N_2 und Luft ebenfalls einen Anstieg, jedoch ist das Maximum hier schmäler. Bei Fe_2O_3 wurde die Adsorptionsfähigkeit für Farbstoffe als Maß für den Einfluß der Vorbehandlung benutzt. Auch hier ist der Einfluß sehr deutlich und wird besonders für die Chromatographie wichtig sein.

P. [VB 327]