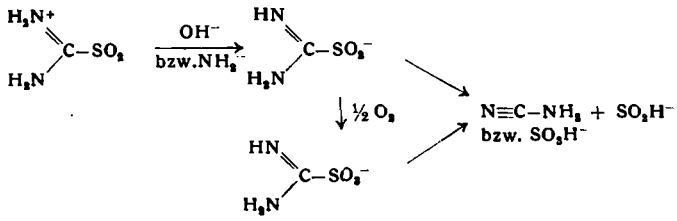
entstanden nicht die erwarteten Aminoalkohole, sondern stets die entspr. α-Guanidylcarbonsäuren. Im Falle des Glycins konnte Glycocyamin in 36 % Ausbeute isoliert werden. Mit dieser Reaktion muß bei der Anwendung der Formamidinsulfinsäure als Reduktionsmittel gerechnet werden.

Die Guanidierungsreaktion ließe sich durch das Auftreten von Cyanamid beim Zerfall der Formamidinsulfinsäure in ammoniakalischer Lösung bzw. in flüssigem Ammoniak wie folgt deuten[9]):



$$H_2N{-}C{\equiv}N + H_2N{\cdot}CH_2{\cdot}COOH \rightarrow H_2N{\cdot}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{\cdot}NH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH$$

In einem Modellversuch wurde gezeigt, daß Cyanamid in ammoniakalischer Lösung bei Zimmertemperatur mit erheblicher Geschwindigkeit Glycocyamin bildet. Die Reaktion verläuft aber mit Formamidinsulfinsäure noch schneller. Bei 70 °C setzt sich nur noch die Formamidinsulfinsäure mit Glykokoll zu Glycocyamin um, während dieses bei Anwendung von Cyanamid nicht mehr nachzuweisen ist.

Die Reaktion verläuft also sicher komplizierter, als es das Schema zeigt. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Molekel bei ihrem Zerfall, der mit der Verschiebung eines Protons verbunden ist, einen Zwischenzustand erhöhter Reaktivität durchläuft, in dem es das Cyanamid hinsichtlich der Guanidierungsgeschwindigkeit noch übertrifft.

Versuche: Bei Umsetzung von Glycin mit Formamidinsulfinsäure im Molverhältnis 1 : 1 wurde nach dem Abdunsten des Ammoniaks das in Wasser schwer lösliche Glycocyamin in 36 % Ausbeute erhalten. Bei Verwendung konz. Ammoniaks betrug die Ausbeute bei einem Molverhältnis 1 : 2 20 %. Die Identifizierung gelang durch Vergleich mit einem authentischen Präparat, dessen UR-Spektrum mit dem des Reaktionsproduktes identisch war. Auch entsprach der Fp des Pikrates dem Literaturwert (Fp 199 °C). Zum papierchromatographischen Nachweis der Guanidylcarbonsäuren wurde die *Sakaguchi*-Reaktion in der Form von *Roche* und Mitarb.[10]) verwendet.

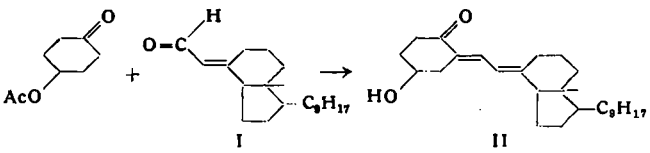
Eingeg. am 12. April 1955 [Z 184]

Partialsynthese einer „trans"-Vitamin D_2-Verbindung mit Hilfe der Reaktion von Wittig

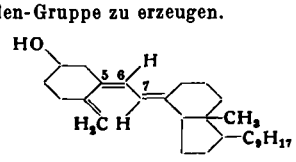
Von Prof. Dr. H. H. INHOFFEN, Dr. J. F. KATH und Dr. K. BRÜCKNER

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der T. H. Braunschweig

Im Verlauf unserer synthetischen Studien in der Vitamin-D-Reihe hatten wir durch Aldolkondensation von p-Acetoxy-cyclohexanon mit dem C_{21}-Abbaualdehyd (I) des Vitamins D_2 ein „C_{27}-Keton" (II) gewonnen[11]):

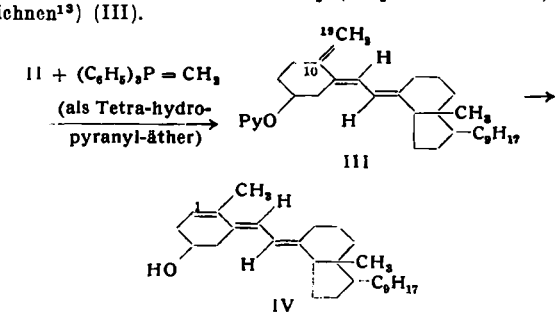


Wittig und *Schöllkopf*[12]) haben nun eine Reaktion beschrieben, durch die ein Ring-Keton mit Triphenylphosphin-methylid in eine entspr. Methylen-Verbindung umzuwandeln ist. Mit Einverständnis von Prof. *Wittig* haben wir die Reaktion auf unser C_{27}-Keton übertragen, um die für das antirachitische Vitamin charakteristische Methylen-Gruppe zu erzeugen.



Vitamin D_2 (5,6,„cis"-6,7s,trans)

Nachdem z. B. mit Dihydropyran das Hydroxyl acetal-artig verschlossen worden war, ließen wir Triphenylphosphin-methylid einwirken. Nach chromatographischer Reinigung des Reaktionsgemisches erhielten wir ein öliges Produkt mit gut stimmenden Analysenwerten, dessen UR-Spektrum (Bande b. 885 cm^{-1}) die Anwesenheit der semicyclischen Methylen-Gruppe erkennen läßt. Das UV-Spektrum zeigte ein Maximum bei 272 mμ (ε = 20000), das somit um 7 mμ langwelliger lag als dasjenige des Vitamins D_2. Diese Rotverschiebung glauben wir auf eine cis-trans-Isomerie an der 5,6-Doppelbindung zurückführen zu können. Die bathochrome Verschiebung des Maximums sowie seine erhöhte Intensität stehen in Übereinstimmung mit einer schwächeren sterischen Hinderung, wie wir aus Modellbetrachtungen schließen. Wir möchten daher unser neues Produkt als Tetrahydropyranyläther des 5,6-„trans"-Vitamins D_2 (3-Epimeren-Gemisch) bezeichnen[13]) (III).



Die Abspaltung des Acetal-Restes unter milden Bedingungen war bisher nur mit gleichzeitiger Umlagerung des höchst labilen Triensystems möglich. Unter Umklappen der exocyclischen Doppelbindung in den Ring wurde eine Verbindung gebildet, die wir auf Grund ihrer UV-Absorption bei 287 mμ als iso-Vitamin D_2[14]) (IV) ansprechen.

Das Ergebnis der *Wittig*-Reaktion bestätigt unsere Annahme[11]), daß das C_{27}-Keton „trans"-Konfiguration an der 5,6-Doppelbindung besitzt. Der Übergang des neuen 19,10—5,6,„trans"-7,8-Triensystems in das 1,10—5,6,„trans"-7,8-Trien (III → IV) scheint noch leichter vorsichzugehen als die entspr. Umlagerung beim Vitamin D_2.

Eingeg. am 15. April 1955 [Z 186]

Funktion der Leber-Alkoholdehydrase

Von Doz. Dr. H. HOLZER und SILKE SCHNEIDER

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Hamburg

unter Mitarbeit von Dipl.-Chem. K. LANGE

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Rostock

Fructose wird in der Leber über Fructose-1-phosphat und Dioxy-acetonphosphat + Glycerinaldehyd abgebaut[15, 16]). Für die Weiterveränderung des Glycerinaldehyds zur Einschleusung in den *Embden-Meyerhof*-Weg der Glykolyse sind zwei Fermente nachgewiesen worden: eine Glycerinaldehyd-Kinase die mit ATP Phosphoglycerinaldehyd erzeugt[17]) und eine Glycerinaldehyd-Hydrase, die Glycerinaldehyd mit DPN—H_2 zu Glycerin hydriert[18]). Glycerin könnte dann zu α-Glycerinphosphat phosphoryliert und mit Hilfe des von *Baranowsky* beschriebenen Fermentes in Dioxyacetonphosphat übergeführt werden. Vor kurzem hat *F. Leuthardt* gezeigt, daß das Glycerinaldehyd-hydrierende Ferment auch Glycerin dehydriert und deshalb die Bezeichnung „Glycerindehydrase" eingeführt[19]). Bei Untersuchungen an Alkoholdehydrase aus Hefe haben wir beobachtet, daß dieses Ferment hohe Konzentrationen Glycerinaldehyd mit etwa $^1/_{1000}$ der Geschwindigkeit von Acetaldehyd mit DPN—H_2 hydriert. Ein Vergleich mit Alkoholdehydrase aus Leber zeigte, daß das Leberferment Glycerinaldehyd wesentlich schneller hydriert. Damit ergab sich die Frage, ob die von *Leuthardt* angereicherte Glycerindehydrase nicht mit Leber-Alkoholdehydrase identisch ist. Wir finden, wie die Tabelle zeigt, für rohen Pferdeleberextrakt dieselbe Relation der Hydrierungsgeschwindigkeiten von Glycerinaldehyd und Acetaldehyd, wie bei kristallisierter Alkoholdehydrase aus Pferdeleber nach *Bonnichsen*[20]).

---

[9]) Vgl. *J. Böeseken*, Rec. trav. Chim. Pays-Bas *67*, 603 [1948]; *E. O. Fischer* u. *W. Hieber*, Z. anorg. allg. Chem. *271*, 229 [1953]; *R. Kitamura*, J. Pharmac. Soc. Japan *59*, 33 [1939]; Chem. Zbl. *1939* 1, 4607.

[10]) *J. Roche, Nguyen-van Thoai* u. *J. L. Hatt*, Biochem. Biophys. Acta *14*, 71 [1954].

[11]) *H. H. Inhoffen, K. Brückner* u. *R. Gründel*, Chem. Ber. *87*, 1 [1954].

[12]) *G. Wittig* u. *U. Schöllkopf*, ebenda *87*, 1318 [1954].

[13]) Aus neueren Versuchsergebnissen schließen wir, daß der C_{14}-Wasserstoff unverändert α-Stellung einnimmt.

[14]) *H. H. Inhoffen, K. Brückner, R. Gründel* u. *G. Quinkert*, ebenda *87*, 1407 [1954].

[15]) *H. G. Hers* u. *T. Kusaka*, 2. Intern. Biochemie-Kongreß, Paris 1952, S. 291.

[16]) *F. Leuthardt, E. Testa* u. *H. P. Wolf*, Helv. Chim. Acta *36*, 227 [1953].

[17]) *H. G. Hers* u. *T. Kusaka*, Biochim. Biophys. Acta *11*, 427 [1953].

[18]) *H. P. Wolf* u. *F. Leuthardt*, Helv. Chim. Acta *36*, 1463 [1953].

[19]) *F. Leuthardt* u. *H. P. Wolf*, Helv. Chim. Acta *37*, 1732 [1954].

[20]) *R. K. Bonnichsen*, Acta Chem. Scand. *4*, 715 [1950].