

Aceton (mit Auskreisen des entstehenden Wassers) kaum erhältlich. Umso unerwarteter ist es, daß es sich in Gegenwart von AgJ schon bei  $-20^{\circ}\text{C}$  praktisch momentan und quantitativ bildet, allerdings nicht als Base, sondern in Form der genannten molekularen Verbindung. Die wesentliche Rolle, die das AgJ dabei spielt, erhebt daraus, daß ohne AgJ Phenylammoniumjodid und Aceton nicht reagieren.

Im Hinblick auf sich ergebende Möglichkeiten sei bemerkt, daß die N-haltigen Kationen sich aus den beschriebenen Silberkomplexen durch andere N-haltige Kationen in reversibler Weise verdrängen lassen.

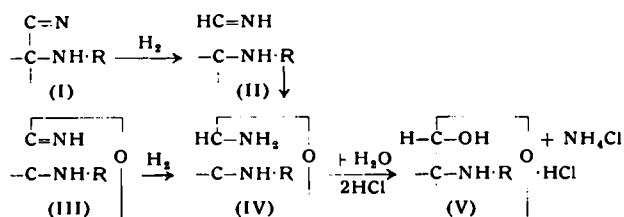
Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 249]

## Synthese von Aminozuckern durch Halbhydrierung von Amino-nitrilen

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN  
und Dr. W. KIRSCHENLOHR

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,  
Heidelberg, Institut für Chemie

Durch Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  und anschließende Addition von HCN gelangte E. Fischer<sup>1)</sup> von der D-Arabinose zu Lösungen eines Amino-nitrils, das er durch konz. HCl verseifen und in ein Lacton-chlorhydrat verwandeln konnte, welches sich mit Na-amalgam in schwefelsaurer Lösung zu D-Glucosamin reduzieren ließ. Sehr viel leichter lassen sich Aminozucker erhalten, wenn man die entsprechenden Aminonitrile (I bzw. III) in verd. Salzsäure katalytisch hydriert, wobei nur 1 Mol  $\text{H}_2$  aufgenommen wird. Entweder wird die Stufe des Imins (II) durch  $\gamma$ -bzw.  $\delta$ -ständige OH-Gruppen zu einem cyclischen Glykosyldiamin (IV) abgefangen; oder das Aminonitral ist selbst schon cyclisch gebaut<sup>2)</sup> (III) und kann nur in IV übergehen, das durch die verd. Säure unter Abspaltung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  das Aminozuckerchlorhydrat (V) liefert. Auf alle Fälle kommt die  $\text{H}_2$ -Aufnahme bei 1 Mol zum Stillstand:



An Stelle von  $\text{NH}_3$  ( $\text{R}=\text{H}$ ) verwenden wir auch Benzylamin ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Dann werden 2 Mole  $\text{H}_2$  verbraucht, nämlich eines für die Halbhydrierung der Nitril-Gruppe, das andere zur Abspaltung von Toluol.

Das neue Verfahren verläuft leichter und schneller sowie mit viel höheren Ausbeuten als dasjenige von E. Fischer und zeichnet sich diesem gegenüber ferner dadurch aus, daß es auch auf Disaccharide anwendbar ist, da es die Anwendung von konz. Salzsäure vermeidet.

L-Glucosamin-hydrochlorid aus L-Arabinose: Man erhitzt 5 g L-Arabinose mit 12 cm<sup>3</sup> absol. Alkohol und 5 cm<sup>3</sup> Benzylamin 5–10 min, wobei alles in Lösung geht, und gibt nach dem Erkalten 2,5 cm<sup>3</sup> wasserfreie Blausäure zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung rechteckiger Blättchen (7,8 g, 88 % d.Th.) vom Fp 130–132 °C. Man löst das N-Benzyl-L-glucosaminsäure-nitral  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$  (Ber. C: 58,63; H: 6,81; N: 10,52. Gef. C: 58,69; H: 6,96; N: 10,37) in 150 cm<sup>3</sup> 0,5 n Salzsäure und hydriert mit 0,8 g PdO, wobei nach 50–60 min 2,0 Mole  $\text{H}_2$  aufgenommen sind (Endwert). Beim Einengen kristallisieren sofort 3,5–3,8 g (55 bis 60 % d.Th.) reines L-Glucosamin-hydrochlorid aus ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}\cdot\text{HCl}$ ; Ber. C: 33,42; H: 6,54; N: 6,50. Gef. C: 33,39; H: 6,50; N: 6,65).  $[\alpha]_D^{25} = -97^\circ$  ( $t = 0$ )  $\rightarrow -70,3^\circ$  ( $c = 1,0$  in Wasser). Der R<sub>F</sub>-Wert ist mit dem von D-Glucosaminhydrochlorid identisch. Weitere Substanz kann aus der Mutterlauge nach Abtrennung des bei der Reaktion gebildeten Ammoniumchlorids erhalten werden.

In entsprechender Weise ließen sich  $\alpha$ -Xylose, D-Lyxose, 3- $\beta$ -D-Galaktosido-D-arabinose, D-Glucose und D-Galaktose in die um 1 C-Atom reicherem 2-Desoxy-2-aminozucker verwandeln. Dabei erwies es sich mehrfach als zweckmäßig die Synthese der Aminonitrile zweistufig vorzunehmen (erst Umsetzung mit  $\text{NH}_3$  bzw. Benzylamin, dann Addition von HCN), d. h. die 1-Desoxy-1-amino- bzw. 1-Desoxy-1-benzylamino-aldozen zu isolieren, um den von Zucker zu Zucker verschiedenen Bedingungen der N-Glykosid-Bildung<sup>3)</sup> Rechnung zu tragen.

Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 250]

<sup>1)</sup> E. Fischer u. H. Leuchs, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3787 [1902]; 36, 27 [1903].

<sup>2)</sup> Vgl. M. L. Wolfrom, A. Thompson u. I. R. Hooper, J. Amer. chem. Soc. 68, 2343 [1946].

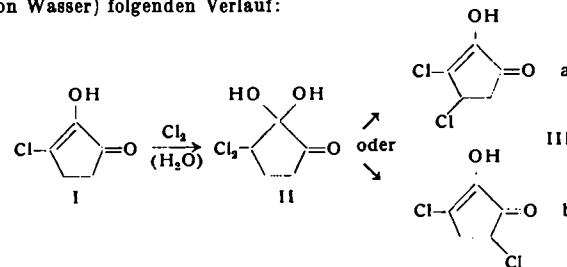
<sup>3)</sup> R. Kuhn u. L. Birkofe, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 621 [1938].

## Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2)

Von Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK und W. SUCROW

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Im Rahmen einer größeren Arbeit<sup>1)</sup> wurde die Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2) studiert. Diese Verbindung liegt in der Enolform I vor<sup>2)</sup>. Die Chlorierung nimmt (in Gegenwart von Wasser) folgenden Verlauf:



Man erhält unter geeigneten Bedingungen zunächst das Dichlor-dionhydrat II<sup>3)</sup>, das sich reversibel zum gelben Diketon entwässern läßt. Mit o-Phenyldiamin gelangt man leicht zum Chinoxalin-Derivat. Der Abbau mit alkalischer Wasserstoffperoxyd führt – offenbar über das unbeständige Cyclopentan-trion-(1,2,3)<sup>4)</sup> – zu Bernsteinsäure. Dieser Befund ist für die Struktur von II beweisend.

II verwandelt sich leicht in ein Enol. Am Ergebnis des Permanganat-Abbaus – man erhält Monochlor-bernsteinsäure – erkennt man, daß dieses Enol nicht mehr die gem. Cl<sub>2</sub>-Gruppe enthält<sup>5)</sup>, sondern die Struktur IIIa oder b besitzen muß. Die Enolisierung von II ist also mit der Wanderung eines Chloratoms verbunden.

Die weitere Strukturaufklärung von III und das Studium der II-Umlagerung sind im Gange. Die Ergebnisse sollen an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht werden.

Eingegangen am 23. November 1955 [Z 270]

## Quellfeste Kationenaustauscher durch Vernetzung linearer Polystyrol-sulfonsäuren

Von Dr.-Ing. HANS STACH,  
Lehrbeauftragter an der T. H. Aachen

Unvernetzte Polystyrole lassen sich leicht mit den üblichen starken Sulfurierungs-Mitteln, wie Oleum und Chlorsulfösäure, in lineare Polystyrol-sulfonsäuren überführen. Da sie jedoch fast unbegrenzt quellbar sind, ist es unmöglich, sie für Wasseraufbereitungszwecke, in der Chromatographie und chemischen Analytik zu verwenden. Um quellfeste, bzw. nur begrenzt quellbare Styrol-sulfonsäure-Austauscher zu erhalten, sulfuriert man vernetzte Polystyrole, wie sie durch Mischipolymerisation von Monovinylbenzol mit wechselnden Mengen Divinyl-benzol (2–12 % des Monomeren) oder ähnlichen Divinyl-Verbindungen entstehen.

Polymerisate aus Monovinylbenzol lassen sich auch nachträglich vernetzen, wenn sie bei oder nach der Sulfurierung durch Chlorsulfösäure mit polymeren Aldehyden, wie z. B. Paraldehyd, Metaldehyd, Polyglyoxal und Chloralhydrat, umgesetzt werden<sup>6)</sup>. Um Endprodukte von kugeliger Gestalt zu erhalten, geht man von Peropolymerisaten des Styrols aus. Bei einem Ansatz von 1 Mol Styrol, 5–6 Mol Chlorsulfösäure und 1 Mol Paraformaldehyd wurden durch langsames Erhitzen auf 105 bis 115 °C tiefschwarze Endprodukte glasiger Struktur in der ursprünglichen Perlform gewonnen. Bei 80–90 °C setzt plötzlich die stark exotherme Vernetzungsreaktion ein. Durch Rühren und Kühlen werden örtliche Überhitzungen vermieden, die leicht Depolymerisation und schließlich Verkohlungen zur Folge haben.

Damit die Austauscherkugelchen beim Auswaschen der überschüssigen Schwefelsäure nicht auftreßen oder zerplatzen, werden sie zur langsamem Quellung vorsichtig mit feuchter Luft in einer Drehtrommel hydratisiert. Die Hauptmenge an freier Schwefelsäure neutralisiert man mit pulverförmigem Kochsalz. Durch Zugabe von verd. Soda-Lösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion werden die Schwefelsäure und das sulfurierte und vernetzte Polystyrol in die entspr. Natrium-Salze überführt. Zugleich quillt die Austauschermasse weiter aus.

Der lufttrockene Austauscher hat einen Feuchtigkeitsgehalt von ca. 40 %, die Totalkapazität ist ca. 2,3 val je Liter Naßvolumen; die

<sup>1)</sup> H.-W. Wanzlick u. G. Gollmer, Chem. Ber. 88, 281 [1955].

<sup>2)</sup> G. Hesse, G. Krebsiel u. F. Rämischi, Liebigs Ann. Chem. 592, 139/140 [1955].

<sup>3)</sup> II wurde erstmalig von E. Peiler erhalten; vgl. Dissertat. T. U., Berlin 1955.

<sup>4)</sup> T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta 17, 392 [1934].

<sup>5)</sup> Vgl. dagegen G. Kittel u. I. P. Tsukervanik, J. allg. Chem. (russ.) 20, 315–319 [1950].

<sup>6)</sup> DBP. ang. v. 11. 7. 1955.

bei der Wasserenthärtung ausnutzbare Kapazität beträgt je nach dem Besalzungsgrad zwischen 35–42 g CaO je Liter Naßvolumen.

Durch Variierung der Aldehyd-Menge läßt sich der Vernetzungsgrad und damit das submikroskopische Kapillarvolumen beeinflussen. Mit zunehmender Vernetzung nimmt die Austauschdiffusion von Molekülen bzw. Ionen ab, am stärksten für größere Kationen. Die Selektivität, die von den Volumina der hydratisierten Ionen abhängt, kann somit auch bei dem nachträglich vernetzten Polystyrol-sulfonsäure-Austauscher weitgehend beeinflußt werden.

Die bessere Wasserbeständigkeit der nachträglich vernetzten Polystyrol-sulfonsäuren gegenüber den vorher vernetzten deutet darauf hin, daß nichtmakromolekulare Polymerisate, die durch Kettenabbruch entstanden sind und nach ihrer Sulfonierung zur Solvation in Wasser neigen, miteinkondensiert werden.

Weiter kann man scharf getrocknete lineare Polystyrol-sulfonsäuren mit Verbindungen umsetzen, aus denen durch wasserentziehende Mittel Aldehyde entstehen, welche Vernetzung herbeiführen. So lieferte Polystyrol-sulfonsäure in Perlmutter beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat und wasserfreiem Glycerin über intermediately entstehendes Acrolein einen ebenfalls schwarzen, perlähnlichen Kationenaustauscher von großer Austauschkapazität und guter Quellfestigkeit. Sogar Mono- und Disaccharide zeigten

unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ausgezeichnete Vernetzungseigenschaften.

Die tiefschwarze Farbe und das starke Lichtreflexionsvermögen<sup>7)</sup> der meisten so gewonnenen Kationenaustauscher weisen auf einen besonders hohen und gleichmäßigen Vernetzungsgrad hin.

Die Vernetzungreaktion der Polystyrol-sulfonsäuren verläuft vielleicht der Phenolharz-sulfonsäure-Bildung analog, bei der reaktionsfähige Methyol-Gruppen in räumlicher Vernetzung kondensieren. Die nicht kondensierten Methyol-Gruppen können durch Schwefelsäure zu Carbonsäure-Gruppen oxydiert werden. In den neuen Styrolharz-Austauschern konnten Carbonsäure-Gruppen nachgewiesen werden<sup>8)</sup>.

Eingegangen am 2. Oktober 1955 [Z 269]

<sup>7)</sup> H. Stach u. M. Teichmüller, Brennstoff-Chem. 34, 275 u. 333 [1953].

<sup>8)</sup> H. Stach, diese Ztschr. 63, 264 [1951].

### Berichtigung

In der Zuschrift „Über Molekельverbindungen des 2,4-Dinitrophenyl-hydrazins mit aromatischen Stickstoffbasen“ von W. Friedrich und K. Bernhauer, diese Ztschr. 67, 707 [1955], muß es in Tabelle I in der ersten Fußnote heißen: „Bestandteile von ...“

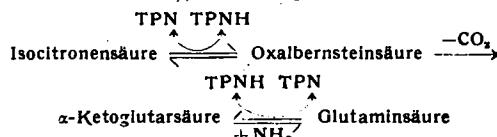
## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 11. November 1955

K. Wallenfels, Freiburg: Der Weg des Wasserstoffs bei der biologischen Oxydation.

Die biologische Oxydation stellt in ihren ersten Stufen im wesentlichen die fortschreitende Entkleidung der Kohlenstoff-Verbindungen der Nahrung von Wasserstoff dar. Hierdurch werden die Substrate für die Decarboxylierung vorbereitet, es werden Doppelbindungen erzeugt, an welche Wasser angelagert werden kann. Eine weitere Dehydrierungsstufe ist damit ermöglicht. Der Wasserstoff verläßt die Substrate im allgemeinen, indem er auf Pyridin-nucleotide übergeht. Bei der Dehydrierung des Alkohols kommt er vom C<sub>1</sub> des Alkohols und geht in die 4-Stellung des Pyridin-Rings ohne Austausch mit Protonen des Mediums (Vennesland und Westheimer<sup>1)</sup>). Am Beispiel



wird der stationäre Zustand im Gleichgewicht TPN ⇌ TPNH demonstriert, der solange besteht, als Isocitronensäure vorhanden ist und Wasserstoff nachliefernt. Glutaminsäure läßt sich auch präparativ durch enzymatische Synthese aus α-Ketoglutarsäure darstellen, wobei der Wasserstoff durch Dehydrierung von Glucose mit Glucose-Dehydrogenase geliefert wird<sup>2)</sup>. Von allgemeiner Bedeutung ist der „DPN-Druck“ für Aminosäure-Synthese und Wachstum.

Es wurden ca. 30 verschiedene Benz- und Naphthochinone als Substrat für Chinon-Reduktase aus *E. coli* getestet, welche Chinone mittels DPNH zu Hydrochinonen reduziert. Es ergab sich kein Anhaltspunkt für eine spezifische Methyl-naphthochinon-Reduktase. Es werden erhebliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der Reduktion festgestellt, die mehr mit der speziellen Konstitution als dem Redoxpotential zusammenhängen. Die Aktivität als Acceptor für DPNH-Wasserstoff stimmt weitgehend überein mit der Aktivität dieser Chinone als Hemmstoffe für das Wachstum von Schimmelpilzen und Bakterien. Diese Hemmwirkung wird daher durch Angriff auf das DPNH-TPNH-Reservoir in den wachstumsbereiten Zellen gedeutet<sup>3)</sup>.

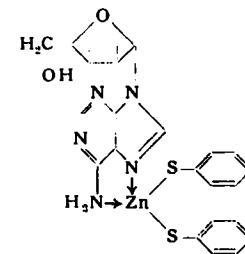
Die Glucose-6-phosphat-Oxydation mittels Zischen-ferment ist vermutlich diejenige Reaktion im Zellstoffwechsel, die am unmittelbarsten zur Auffüllung des TPNH-Spiegels führt. Unter Bedingungen hoher Anforderung für Pyridinnucleotid-aktivierte Wasserstoff, wie sie intensive Eiweiß-Synthese darstellen, findet offenbar eine weitgehende Umschaltung auf diesen oxydativen Zuckerabbau statt. Bei Ratten steigt der Gehalt an Zischen-ferment in Leber, Blut und Milchdrüsen während der Schwangerschaft und kurze Zeit post partum langsam, in der Lactationsperiode dann steil an und gelangt gegen Ende der Lactation auf den etwa 100fachen Wert. Sobald die Jungtiere selbst zu fressen beginnen, fällt er ab und nach dem Absetzen der Jungen tritt schneller Rückgang auf den Ausgangswert ein. Diese Erscheinung

<sup>1)</sup> The Mechanism of Enzyme Action, Baltimore 1954; S. 357 ff.  
<sup>2)</sup> K. Wallenfels u. Christian, DBP. 931582 [1955].

wird als Adaptation an den enormen Bedarf für reduzierte Pyridin-nucleotide zum Zweck der Synthese von Aminosäuren, besonders der Glutaminsäure bei der Erzeugung der Milchproteine, gedeutet<sup>4)</sup>.

Für DPN wurden neue Modellsubstanzen synthetisiert, welche die Herstellung isomerer DPNH-Modelle erlaubten, wobei die Wasserstoff-Anlagerung je nach Methode in α- oder γ-Stellung eintritt. Die analogen Verbindungen aus Nicotinsäurethioimid konnten dargestellt werden. Die vergleichende spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen erlaubt die Deutung der durch DPN-Reduktion bewirkten charakteristischen Veränderung der Konstitution und Lichtabsorption<sup>5)</sup>.

Bei der Alkoholdehydrogenase aus Hefe zeigt sich eine geradlinige Abhängigkeit zwischen der Zahl der freien SH-Gruppen und der Aktivität verschiedener kristallisierten Präparate. Die optimale Wechselzahl entspricht 36 freien SH-Gruppen; bei nur noch 4 freien SH-Gruppen verschwindet die Wirksamkeit<sup>6)</sup>. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse gelingt es, den Zink-Gehalt in reinster ADH aus Hefe nachzuweisen<sup>7)</sup>, der 4 Atomen Zn pro Moleköl entspricht<sup>8)</sup>. Das einerseits am Protein (vermutlich über S) fest gebundene Zink bindet andererseits pro Zn-Atom eine Moleköl DPN. Entsprechend konnte aus Thiophenol, Zink und Adenosin ein kristallisierter Komplex dargestellt werden, dem die obige Konstitution zugeordnet wird.



Für den Enzym-Substrat-Komplex aus DPN-ADH-Alkohol wird danach die nebenstehende Konstitution angenommen<sup>9)</sup>. Innerhalb dieses Komplexes, in welchem der Alkohol eine Alkoxy-Verbindung des Zinks bildet, findet der Platzwechsel des Wasserstoffs vom C<sub>1</sub> des Alkohols zur γ-Stellung des Pyridin-Rings statt. Das Wasserstoffatom wandert zusammen mit seinen zwei Elektronen und das entstehende Carbenium-Ion füllt die Elektronenlücke durch das freie Elektronenpaar vom Sauerstoff auf. Die Reaktion Alkohol ⇌ Acetaldehyd am Enzym entspricht also dem Mechanismus der Meerwein-Ponndorf-Reaktion<sup>10)</sup>.

[VB 739]

<sup>4)</sup> K. Wallenfels u. H. D. Summ, unveröffentl.

<sup>5)</sup> H. Schüly, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

<sup>6)</sup> H. Sund, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

<sup>7)</sup> W. Burchardi, Diplomarbeit Freiburg, erscheint demnächst.

<sup>8)</sup> B. L. Vallee u. F. L. Hoch, J. Amer. chem. Soc. 77, 821 [1955].

<sup>9)</sup> K. Wallenfels u. H. Sund, unveröffentl.