

Aceton (mit Auskreisen des entstehenden Wassers) kaum erhältlich. Umso unerwarteter ist es, daß es sich in Gegenwart von AgJ schon bei -20°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, erhellt 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.

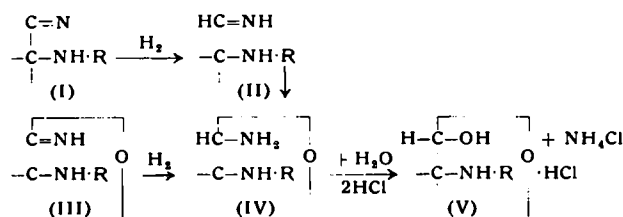
Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 249]

Synthese von Aminosukern durch Halbhhydrierung 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 NH_3 und anschließende Addition von HCN gelangte E. Fischer¹⁾ von der D-Arabinose zu Lösungen eines Amino-nitrils, das er durch konz. HCl verseifen und in ein Lactonchlorhydrat verwandeln konnte, welches sich mit Na-amalgam in schwefelsaurer Lösung zu D-Glucosamin reduzieren ließ. Sehr viel leichter lassen sich Aminosucker erhalten, wenn man die entsprechenden Aminonitrile (I bzw. III) in verd. Salzsäure katalytisch hydriert, wobei nur 1 Mol H_2 aufgenommen wird. Entweder wird die Stufe des Imins (II) durch γ - bzw. δ -ständige OH-Gruppen zu einem cyclischen Glykosylamin (IV) abgefangen; oder das Aminonitril ist selbst schon cyclisch gebaut²⁾ (III) und kann nur in IV übergehen, das durch die verd. Säure unter Abspaltung von NH_4Cl das Aminosuckerchlorhydrat (V) liefert. Auf alle Fälle kommt die H_2 -Aufnahme bei 1 Mol zum Stillstand:



An Stelle von NH_3 ($\text{R}=\text{H}$) verwenden wir auch Benzylamin ($\text{R}=\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$). Dann werden 2 Mole H_2 verbraucht, nämlich eines für die Halbhhydrierung der Nitril-Gruppe, das andere zur Abspaltung von Toluol.

Das neue Verfahren vorläuft 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 cm³ absol. Alkohol und 5 cm³ Benzylamin 5–10 min, wobei alles in Lösung geht, und gibt nach dem Erkalten 2,5 cm³ wasserfreie Blausäure zu. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung rechteckiger Blättchen (7,8 g, 88 % d.Th.) vom Fp $130-132^{\circ}\text{C}$. Man löst das N-Benzyl-L-glucosaminsäurenitril $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$ (Ber. C: 58,63; H: 6,81; N: 10,52. Gef. C: 58,69; H: 6,96; N: 10,37) in 150 cm³ 0,5 n Salzsäure und hydriert mit 0,8 g PdO, wobei nach 50–60 min 2,0 Mol 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_F -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 D-Xylose, D-Lyxose, 3- β -D-Galaktosido-D-arabinose, D-Glucose und D-Galaktose in die um 1 C-Atom reicheren 2-Desoxy-2-aminozucker verwandeln. Dabei erwies es sich mehrfach als zweckmäßig die Synthese der Aminonitrile zweistufig vorzunehmen (erst Umsetzung mit NH_3 bzw. Benzylamin, dann Addition von HCN), d. h. die 1-Desoxy-1-amino- bzw. 1-Desoxy-1-benzylamino-aldoen zu isolieren, um den von Zucker zu Zucker verschiedenen Bedingungen der N-Glykosidbildung³⁾ Rechnung zu tragen.

Eingeg. am 5. Oktober 1955 [Z 250]

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

²⁾ Vgl. M. L. Wolfson, A. Thompson u. I. R. Hooper, J. Amer. chem. Soc. 68, 2343 [1946].

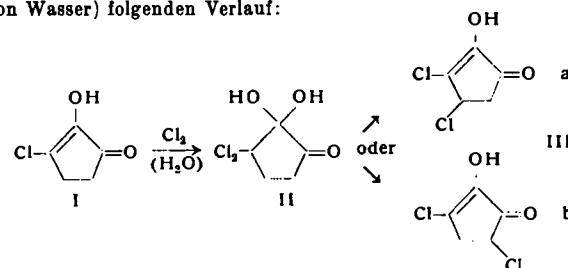
³⁾ R. Kuhn u. L. Birkofer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 621 [1938].

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 Arbeit¹⁾ wurde die Chlorierung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1,2) studiert. Diese Verbindung liegt in der Enolform I vor²⁾. Die Chlorierung nimmt (in Gegenwart von Wasser) folgenden Verlauf:



Man erhält unter geeigneten Bedingungen zunächst das Dichloridionhydrat II³⁾, das sich reversibel zum gelben Diketon entwässern läßt. Mit o-Phenylendiamin gelangt man leicht zum Chinoxalin-Derivat. Der Abbau mit alkalischem Wasserstoffperoxyd führt – offenbar über das unbeständige Cyclopentantrion-(1,2,3)⁴⁾ – 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_2 -Gruppe enthält⁵⁾, 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 Chlorsulfonsäure, in lineare Polystyrol-sulfonsäuren überführen. Da sie jedoch fast unbegrenzt quellbar sind, ist es unmöglich, sie für Wasseraufbereitungs-zwecke, 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 Mischpolymerisation von Monovinylbenzol mit wechselnden Mengen Divinylbenzol (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 Chlorsulfonsäure mit polymeren Aldehyden, wie z. B. Paraldehyd, Metaldehyd, Polyglyoxal und Chloralhydrat, umgesetzt werden⁶⁾. Um Endprodukte von kugelförmiger Gestalt zu erhalten, geht man von Perlpolymerisaten des Styrols aus. Bei einem Ansatz von 1 Mol Styrol, 5–6 Mol Chlorsulfonsäure und 1 Mol Paraformaldehyd wurden durch langsames Erhitzen auf 105 bis 115 $^{\circ}\text{C}$ tiefschwarze Endprodukte glasiger Struktur in der ursprünglichen Perlform gewonnen. Bei 80–90 $^{\circ}\text{C}$ 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 Austauscherkugeln beim Auswaschen der überschüssigen Schwefelsäure nicht aufreißen oder zerplatzen, werden sie zur langsamen Quellung vorsichtig mit feuchter Luft in einer Drehtrommel hydratisiert. Die Hauptmenge an freier Schwefelsäure neutralisiert man mit pulverförmigem Kochsalz. Durch Zugabe von verd. Sodablösung 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 Totkapazität ist ca. 2,3 val je Liter Naßvolumen; die

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

²⁾ G. Hesse, G. Krehbiel u. F. Rämisch, Liebigs Ann. Chem. 592, 139/140 [1955].

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

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

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

⁶⁾ DBP. ang. v. 11. 7. 1955.

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

Durch Variation der Aldehyd-Menge läßt sich der Vernetzungsgrad und damit das submikroskopische Kapillarovolumen beeinflussen. Mit zunehmender Vernetzung nimmt die Austauschdiffusion von Molekeln 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 Solvatation 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 Perlforn beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat und wasserfreiem Glycerin über intermediär entstehendes Acrolein einen ebenfalls schwarzen, perlförmigen Kationenaustauscher von großer Austauschkapazität und guter Quellfestigkeit. Sogar Mono- und Disaccharide zeigten

unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ausgezeichnete Vernetzungseigenschaften.

Die tiefschwarze Farbe und das starke Lichtreflexionsvermögen⁷⁾ der meisten so gewonnenen Kationenaustauscher weisen auf einen besonders hohen und gleichmäßigen Vernetzungsgrad hin.

Die Vernetzungsreaktion der Polystyrol-sulfonsäuren verläuft vielleicht der Phenolharz-sulfonsäure-Bildung analog, bei der reaktionsfähige Methylol-Gruppen in räumlicher Vernetzung kondensieren. Die nicht kondensierten Methylol-Gruppen können durch Schwefelsäure zu Carbonsäure-Gruppen oxydiert werden. In den neuen Styrolharz-Austauschern konnten Carbonsäure-Gruppen nachgewiesen werden⁸⁾.

Eingegangen am 2. Oktober 1955 [Z 269]

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

⁸⁾ H. Stach, diese Ztschr. 63, 264 [1951].

Berichtigung

In der Zusehrift „Über Molekelverbindungen 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: „Bestandteil von ...“

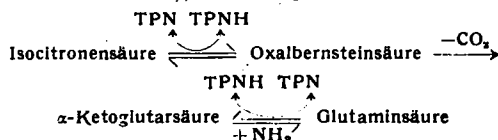
Versammlungsberichte

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 C₁ des Alkohols und geht in die 4-Stellung des Pyridin-Rings ohne Austausch mit Protonen des Mediums (Venesland und Westheimer¹⁾). Am Beispiel



wird der stationäre Zustand im Gleichgewicht $\text{TPN} \rightleftharpoons \text{TPNH}$ demonstriert, der solange besteht, als Isocitronensäure vorhanden ist und Wasserstoff nachliefert. Glutaminsäure läßt sich auch präparativ durch enzymatische Synthese aus α -Ketoglutarat darstellen, wobei der Wasserstoff durch Dehydrierung von Glucose mit Glucose-Dehydrogenase geliefert wird²⁾. Von allgemeiner Bedeutung ist der „DPNH-Druck“ für Aminosäure-Synthese und Wachstum.

Es wurden ca. 30 verschiedene Benzo- 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 gedeutet³⁾.

Die Glucose-6-phosphat-Oxydation mittels Zwischenferment ist vermutlich diejenige Reaktion im Zellstoffwechsel, die am unmittelbarsten zur Auffüllung des TPNH-Spiegels führt. Unter Bedingungen hoher Anforderung für Pyridinnucleotid-aktivierten Wasserstoff, wie die intensive Eiweiß-Synthese darstellen, findet offenbar eine weitgehende Umschaltung auf diesen oxydativen Zuckerabbau statt. Bei Ratten steigt der Gehalt an Zwischenferment 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

¹⁾ The Mechanism of Enzyme Action, Baltimore 1954; S. 357 ff.

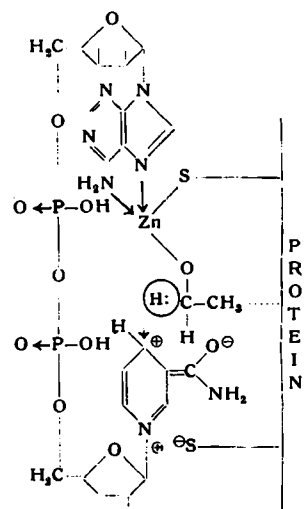
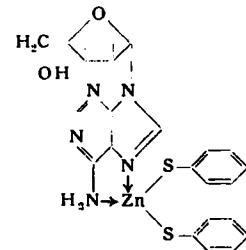
²⁾ Wallenfels u. Christian, DBP. 931 582 [1955].

³⁾ Z. Gross, Diplomarbeit, Freiburg; erscheint demnächst.

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, gedeutet⁴⁾.

Für DPN wurden neue Modellschubstanzen synthetisiert, welche die Herstellung isomerer DPNH-Modelle erlauben, wobei die Wasserstoff-Anlagerung je nach Methode in α - oder γ -Stellung eintritt. Die analogen Verbindungen aus Nicotinsäurethioamid konnten dargestellt werden. Die vergleichende spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen erlaubt die Deutung der durch DPN-Reduktion bewirkten charakteristischen Veränderung der Konstitution und Lichtabsorption⁵⁾.

Bei der Alkoholdehydrogenase aus Hefe zeigt sich eine geradlinige Abhängigkeit zwischen der Zahl der freien SH-Gruppen und der Aktivität verschiedener kristallisierter Präparate. Die optimale Wechselzahl entspricht 36 freien SH-Gruppen; bei nur noch 4 freien SH-Gruppen verschwindet die Wirksamkeit⁶⁾. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse gelingt es, den Zink-Gehalt in reiner ADH aus Hefe nachzuweisen⁷⁾, der 4 Atomen Zn pro Molekel entspricht⁸⁾. Das einerseits am Protein (vermutlich über S) fest gebundene Zink bindet andererseits pro Zn-Atom eine Molekel 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 angenommen⁹⁾. Innerhalb dieses Komplexes, in welchem der Alkohol eine Alkoxy-Verbindung des Zinks bildet, findet der Platzwechsel des Wasserstoffs vom C₁ 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 \rightleftharpoons Acetaldehyd am Enzym entspricht also dem Mechanismus der Meerwein-Ponndorf-Reaktion¹⁰⁾.



[VB 739]

⁴⁾ K. Wallenfels u. H. D. Summ, unveröffentl.

⁵⁾ H. Schütz, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

⁶⁾ H. Sund, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

⁷⁾ W. Burchard, Diplomarbeit Freiburg, erscheint demnächst.

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

⁹⁾ K. Wallenfels u. H. Sund, unveröffentl.