

IIIa: Fp 126–127 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = -17,4 \pm 4,3$  ( $c = 0,1$  in Wasser);  
 IIIb: Fp 127–128 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = +18,9 \pm 4,5$  ( $c = 0,1$  in Wasser).  
 Die Bleisalze führten mit Alkyljodiden in sehr guter Ausbeute zu  
 O-Methyl-S-alkyl-O-p-nitrophenyl-thiolphosphaten,  $(CH_3O) \cdot (O_2NC_6H_4O) \cdot P(O)SR$  (vgl. Tabelle;  $[\alpha]_D^{25}$  in Methanol).

|                               | aus IIa    |                               |  | aus IIb    |                               |  | Racemat aus I |
|-------------------------------|------------|-------------------------------|--|------------|-------------------------------|--|---------------|
| R =                           | $n_D^{25}$ | $[\alpha]_D^{25}$             |  | $n_D^{25}$ | $[\alpha]_D^{25}$             |  | $n_D^{25}$    |
| CH <sub>3</sub>               | 1,5639     | $-30,2 \pm 0,9$ ( $c = 0,5$ ) |  | 1,5628     | $+35,1 \pm 1,5$ ( $c = 0,4$ ) |  | 1,5639        |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 1,5576     | $-10,4 \pm 0,8$ ( $c = 0,6$ ) |  | 1,5553     | $+13,0 \pm 0,8$ ( $c = 0,6$ ) |  | 1,5583        |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 1,5501     | $-9,1 \pm 1,4$ ( $c = 0,4$ )  |  | 1,5504     | $+13,6 \pm 1,5$ ( $c = 0,3$ ) |  | 1,5481        |

Die Thiolester sind bei Zimmertemperatur viscos, gelbe, nicht destillierbare Öle, die sich unter Abnahme der Drehwerte und der Brechungsindizes langsam unter Braunfärbung zersetzen. Die Tabelle gibt Mittelwerte aus zahlreichen Messungen mit frischem Material. Da die immer zu niedrig gefundenen Drehwerte der von IIa sich ableitenden Thiolester durch weitere Reinigung von IIa nicht erhöht werden konnten, nehmen wir an, daß IIa hartnäckig kleine Mengen IIb festhält. Ähnlich einer Mutarotation stellt sich das Drehungsvermögen der Lösungen von IIa und IIb erst nach einigen Stunden auf den angegebenen Endwert ein, was in Lösung die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen Thiono- und Thiol-Form andeutet.

Eingegangen am 13. Juni 1957 [Z 483]

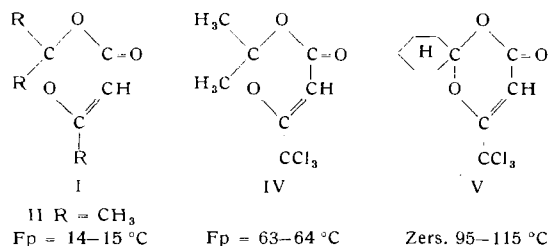
\*) Nach den IR-Spektren muß den Salzen I, IIa und IIIa im festen Zustand (in KBr oder Nujol) eindeutige Thiono-Struktur zugeordnet werden. — <sup>1</sup>) R. L. Metcalf u. R. B. March, J. econ. Entomol. 46, 288 [1953]; T. R. Fukuto u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 76, 5103 [1954]. — <sup>2</sup>) J. E. Casida, Science [Washington] 122, 597 [1955]. — <sup>3</sup>) J. E. Casida, P. E. Gatterdam, L. W. Getzin jr. u. R. K. Chapman, J. Agric. Food Chem. 4, 236 [1956].

## Additions-Verbindungen von Ketenen mit Carbonyl-Verbindungen

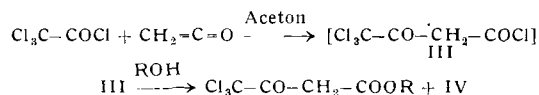
Von Dr. H.-D. STACHEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

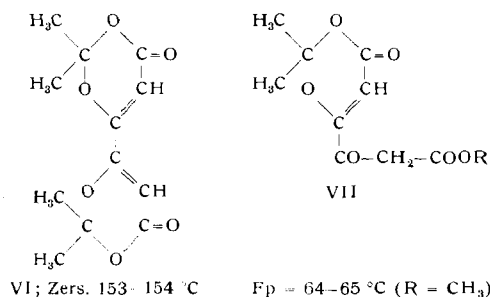
Die Reaktion von Diketen mit Ketonen in Gegenwart saurer Katalysatoren gibt Keto-1.3-dioxene (I)<sup>1, 2, 3</sup>).



Man erhält die gleichen Verbindungen, wenn man Acetoacetylchlorid<sup>4</sup>) bei tiefen Temperaturen in den betreffenden Ketonen löst und auf Zimmertemperatur erwärmt; Aceton gibt II (Ausb. 52% d.Th.). Neue Verbindungen dieses Typs wurden als Umsetzungsprodukte anderer  $\beta$ -Ketonsäurechloride erhalten, die aus Säurechloriden und Keten darstellbar sind<sup>5</sup>). So erhält man aus Trichloracetylchlorid und Keten in Gegenwart von Aceton über nicht isoliertes III das Dioxenon IV (Ausbeute 57% d.Th.) oder in Gegenwart von Cyclohexanon V (Ausb. 56% d.Th.), beide



durch Kristallisationsfreudigkeit und intensiven Geruch ausgezeichnet. Oxalylechlorid liefert analog neben den entspr. 3.4-Di-



keto-adipinaten z. B. VI (Ausb. 50% d.Th.) und VII, haltbare, geruchlose, kristallisierte Substanzen. VII (Rohausb. 35% d.Th.) ist nur schwierig völlig rein zu erhalten.

Die Verbindungen sind stabilisierte Formen von Ketenen („Al-doketenen“), die selbst noch nicht isoliert worden sind.

Eingegangen am 18. Juni 1957 [Z 484]

<sup>1</sup>) M. F. Carroll u. A. R. Bader, J. Amer. chem. Soc. 75, 5400 [1953]. — <sup>2</sup>) N. G. Gaylord u. D. J. Kay, ebenda 77, 6641 [1955]. — <sup>3</sup>) A. R. Bader, H. S. Gutowsky u. J. P. Heeschen, J. org. Chemistry 21, 821 [1956]. — <sup>4</sup>) C. D. Hurd u. C. D. Kelso, J. Amer. chem. Soc. 62, 1548 [1940]. — <sup>5</sup>) Vgl. J. Beranek, J. Smr u. F. Sorm, Chem. Listy 48, 679 [1954].

## Über Halogensäuren von Elementen der zweiten Nebengruppe

Von Dr. A. G. GALINOS

Chemisches Laboratorium der Nationalen Technischen Hochschule Athen

Die Halogensäuren der Elemente der dritten Gruppe können als Monoätherate ihrer sekundären Oxoniumsalze dargestellt werden<sup>1</sup>). Diese Methode ist auch auf Zn und Cd anwendbar.

Löst man metallisches Zink in HCl/Äther oder versetzt man ätherische Zinkchlorid-Lösung mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur, dann scheidet sich  $HZnCl_3 \cdot 2R_2O$  als farblose, ölige Flüssigkeit ab. Das Öl erstarrt bei ca.  $-65$  °C glasig, ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Nitrobenzol und reagiert nur langsam mit Wasser. Die Verbindung katalysiert die Polymerisation von Styrol und Pinen, sowie Veresterungsreaktionen. Ganz rein erhält man sie, wenn man das Öl unter HCl/Äther unter Rühren auf  $-78$  °C abkühlt, unter Feuchtigkeitsausschluß kalt absaugt und mit kaltem Äther nachwäscht. Die weißen Kristalle haben die Zusammensetzung  $H:Zn:Cl:R_2O = 1,02:1:3,01:2,01$  (Fp 25 °C). Überschuß an Äther, der bei diesen Halogensäuren oft nicht ganz entfernt werden kann, führt offenbar zu einem glasigen Erstarren weit unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Verbindungen.

Analog wurden durch Verwendung von  $ZnBr_2$  und  $HBr$ /Äther bzw. den entspr. Cd-Salzen hergestellt:  $H_2ZnBr_3 \cdot 2R_2O$  als gelbbraunes Öl ( $H:Zn:Br:R_2O = 1,06:1:3,06:2,1$ ). —  $H_2CdCl_4 \cdot 3R_2O$  als hellgelbes Öl ( $H:Cd:Cl:R_2O = 2,1:1:4,05:3$ ). —  $H_2CdBr_4 \cdot 3R_2O$  als gelbliches Öl ( $H:Cd:Br:R_2O = 2,12:1:4,07:3,1$ ). Diese Verbindung löst sich schwer in Nitrobenzol, reagiert ziemlich stürmisch mit Wasser und hat einen höheren Zersetzungsdampfdruck als die anderen Verbindungen.

Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol ergeben die Hälfte der theoretischen Werte.

Entsprechende Quecksilberhalogensäuren ließen sich nicht herstellen. Hg löst sich in HBr/Äther nach tagelangem Schütteln unter Wasserstoff-Entwicklung auf, ein gelbbraunes Öl fällt aus, das stark sauer reagiert und von Wasser sofort zersetzt wird. Es hat wechselnde Zusammensetzung (bis zu 15 Mol HBr/Mol Hg). Im Vakuum bleibt festes  $HgBr_2$  zurück, ohne daß es gelingt, eine definierte Zwischenverbindung zu isolieren.

Eingegangen am 27. Juni 1957 [Z 486]

<sup>1</sup>) E. Wiberg, M. Schmidt u. A. G. Galinos, diese Ztschr. 66, 443, 444 [1954].

## Zur Darstellung 6-N-substituierter Adenin-Derivate

Von Prof. Dr. H. LETTRE und cand. chem. H. BALLWEG  
 Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Vertreter biologisch wirksamer 6-N-substituierter Adenin-Derivate sind das 6-Furfuryl-aminopurin (Kinetin), das an pflanzlichen Zellen teilungsauslösend<sup>1</sup>), und das 6- $\beta$ -Indolyläthyl-aminopurin, das an tierischen Zellen teilungshemmend wirkt<sup>2</sup>). Zur Darstellung wird 6-Methylmercaptapurin<sup>3</sup>), 6-Chlorpurin<sup>4</sup>) oder 6-Carboxymethylmercaptapurin<sup>5</sup>) mit dem entspr. Amin kondensiert. Die direkte Alkylierung von Adenin verläuft mit sehr schlechter Ausbeute<sup>1</sup>). Wir reduzierten die 6-N-Acyl-Derivate des Adenins mit  $LiAlH_4$ . So ließ sich 6-N-Acetyl-Adenin mit sehr guter Ausbeute in 6-Äthyl-aminopurin, 6-N-Benzoyl-Adenin in 6-Benzyl-aminopurin überführen. Diese Methode ist nicht nur in der Ausbeute, sondern auch durch die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte vorteilhafter als die Kondensationsreaktionen. Sie ist auch zweckmäßiger, wenn Carbonsäuren, etwa als Naturprodukte, leichter als die entsprechenden Amine zugänglich sind, da der Umweg der Umwandlung der Carbonsäuren in die Amine vermieden werden kann. Dies trifft z. B. für von uns bearbeitete Purin-Derivate von Sterinen zu

Sutherland und Christensen<sup>6</sup>) deuteten kürzlich die Anwendung der gleichen Methode an, so daß wir jetzt schon unsere Ergebnisse mitteilen möchten.

Eingegangen am 3. Juli 1957 [Z 487]

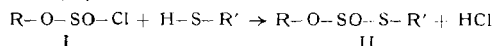
<sup>1</sup>) C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. H. von Saltz u. F. M. Strong, J. Amer. chem. Soc. 78, 1375 [1956]. — <sup>2</sup>) H. Lettré u. H. Endo, Naturwissenschaften 43, 84 [1956]. — <sup>3</sup>) G. B. Elton, E. Burgi u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 77, 2662 [1952]. — <sup>4</sup>) A. Bendrick, P. J. Russell u. J. J. Fox, J. Amer. chem. Soc. 76, 6073 [1954]. — <sup>5</sup>) G. Huber, diese Ztschr. 68, 706 [1956]. — <sup>6</sup>) M. Sutherland u. B. E. Christensen, J. Amer. chem. Soc. 79, 2251 [1957].

## Ester der Thioschwefligen Säure

Von Dr. G. ZINNER

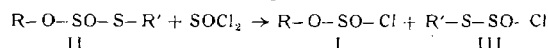
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Aus Chlorsulfinsäure-estern (I)<sup>1</sup>) mit Mercaptanen in abs. Äther lassen sich in Gegenwart von Pyridin Ester der Thioschwefligen Säure (II) erhalten:

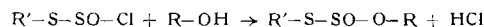


| R                               | R'   |                    | °C                   |
|---------------------------------|--|--------------------|----------------------|
| CH <sub>3</sub> -               | CH <sub>3</sub> -                                | Kp <sub>16</sub>   | 59                   |
| CH <sub>3</sub> -               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -                  | Kp <sub>12</sub>   | 64–66                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - | CH <sub>3</sub> -                                | Kp <sub>12</sub>   | 64–66                |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -                  | Kp <sub>20</sub>   | 88                   |
| CH <sub>3</sub> -               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - | Kp <sub>0,01</sub> | 95–100<br>(Luftbad)  |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> - | Kp <sub>0,01</sub> | 100–110<br>(Luftbad) |

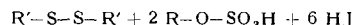
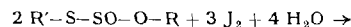
Diese sind unangenehm riechende, augenreizende Verbindungen, welche beim Aufbewahren SO<sub>2</sub> abspalten. Mit Thionylchlorid werden sie in die Ester-chloride gespalten:



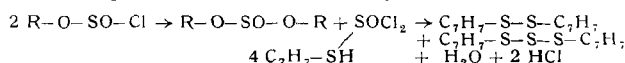
Für die Ester-chloride der Thioschwefligen Säure (III) wird in Analogie zu I die Bezeichnung „Chlorthiosulfinsäure-ester“ vorgeschlagen. Sie sind zwar nicht destillierbar, lassen sich aber nach Entfernung von I aus dem Reaktionsprodukt durch Alkohole (jedoch ohne basische Zusätze!) in die beständigeren Thioschwefligsäure-ester überführen:



Jod in wäßriger Lösung spaltet II:



Oxydierende Eigenschaften konnten im Gegensatz zu den Leugfeldschen Estern nicht beobachtet werden. In Abwesenheit von Pyridin zerfällt bei Einwirkung von Benzylmercaptan der Chlorsulfinsäure-ester in Dialkylsulfit und Thionylchlorid, welches mit dem Mercaptan<sup>2</sup>) in diesem Falle Dibenzyl-di- und -trisulfid bildet:



Auch die Chlorsulfinsäure-ester selbst besitzen noch die oxydierenden Eigenschaften des Thionylchlorids, worauf die Bildung erheblicher Mengen Di- und Tri-sulfide bei der Darstellung von II zurückzuführen ist.

Eingegangen am 3. Juli 1957 [Z 488]

<sup>1</sup>) S. a. G. Zinner, diese Ztschr. 69, 93, 204, 480 [1957]. — <sup>2</sup>) B. Holmberg, Liebigs Ann. Chem. 359, 81 [1908].

## Versammlungsberichte

### Gesellschaft für Physiologische Chemie

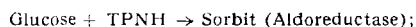
2.–4. Mai 1957 in Mosbach/Baden

Aus den Vorträgen zum Thema: „Neuere Ergebnisse aus Chemie und Stoffwechsel der Kohlenhydrate“:

F. LEUTHARDT, Zürich: Stellung der Fructose im Kohlenhydratstoffwechsel.

Bei Fructose-Zufuhr steigt der Fructose-Blutspiegel nie über 10 mg % an. Darmsehnhaut, Leber, Niere und Muskulatur setzen Fructose rasch in Glucose um, sie ist ein besserer Leberglykogenbildner als Glucose. Muskulatur (Cori) und Leber (Leuthardt) enthalten spezifische Ketohexose-phosphorylasen (Phosphorylierung an C<sub>1</sub>, auch der Sorbose und Takatose; Hemmung durch Glucose). In der Leber wird Fructose zehnmal schneller phosphoryliert als Glucose. Wahrscheinlich wird Fructose-1-phosphat nicht zu 6-phosphat mutiert, sondern direkt aldolatisch gespalten. Fehlt Baranowski-Ferment, dann liegt bei der aldolatischen Spaltung das Gleichgewicht weit auf der Seite des Fructose-1-phosphates, ist es anwesend, dann geht die Spaltung weiter, denn nun entstehen aus Dioxyacetonphosphat und D-Glycerinaldehyd D-Glycerophosphat und D-Glycerinsäure. D-Glycerinaldehyd läßt sich durch die homologen höheren Aldehyde ersetzen. Es entstehen Kondensationsprodukte mit entsprechend 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen (+ Glycerinaldehyd → Ribose, + Erythrose → Sedoheptulose). D-Glycerinaldehyd wird wahrscheinlich nicht direkt phosphoryliert, sondern zu Glycerin und dieses durch Glycerinkinase zu 1(+)-α-Glycerophosphat und damit zum Baustein von Lipoiden umgewandelt. Durch Baranowski-Ferment geht α-Glycerophosphat in Dioxyacetonphosphat über, das mit Glycerinaldehydphosphat zu Fructose-1,6-diphosphat rekombinieren kann. Die Fructose wird also über die Stufe der Triosephosphate in die Glykolyse einbezogen.

Im diabetischen Organismus ist das Enzymsystem zum Umsatz der Fructose nicht geschädigt. Er verwertet so viel Fructose, als seine Leber aufnehmen kann und führt den Überschuß in Glucose über. In der Samenblase wird Fructose aus Glucose unter der Wirkung androgener Hormone synthetisiert:



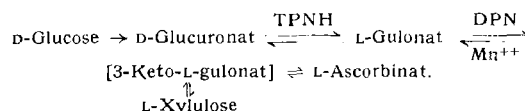
In der Placenta entsteht auch Sorbit aus Glucose, der in der Leber des Foetus in Fructose übergeht.

B. L. HORECKER, Bethesda: Pathways of Carbohydrate Metabolism Involving Pentose and Heptulose Phosphates (verlesen von Z. Dösch).

Vortr. berichtete über die Reaktionswege des Pentose-Cyclus und seine Verknüpfung mit dem Embden-Meyerhof-Abbau. Der alternative Reaktionsweg der Kohlenhydrat-Umwandlung führt zu drei wichtigen Intermediärschubstanzen: TPNH, Ribose-5-phosphat und Erythrose-4-phosphat. TPNH wird für die Fettsäuresynthese (Reduktion von Crotonyl-CoA), Aminosäure-Synthese (reduktive Aminierung von α-Ketoglutarat, Regeneration von C<sub>4</sub>-Säuren im Tricarbonsäure-Cyclus), zur Glykogen-Synthese aus Lactat, zur Steroid-Synthese (Ringschlußreaktionen) u. a. benötigt. Vielleicht liegt die Bedeutung des Pentose-Cyclus gerade in der Bildung des TPNH, durch dessen Bedarf er überhaupt gesteuert wird, wobei nebenher im Ribose-5-phosphat ein wichtiger Baustein zur Synthese von Nucleotiden anfällt. Erythrose-4-phosphat dient zur Synthese der Dihydroshikimisäure und damit aller Verbindungen mit Benzol-Ringen (Phenylalanin, Tyrosin, p-Aminobenzoesäure, Tryptophan u. a.).

A. L. LEHNINGER, Baltimore: Biosynthesis of L-Ascorbic Acid (vorgetr. von K. Felix).

Die Biosynthese der L-Ascorbinsäure (intaktes Tier, Pflanze) geht von der D-Glucose aus, wobei das C<sub>1</sub> der letzteren zum C<sub>6</sub> der ersteren wird:



Die TPNH benötigende D-Glucuronsäure-Reduktase hydriert auch D-Galacturonat. Nicht nur Leber und Niere von Ratte, Maus, Kaninchen, Hund, Schwein und Rind, sondern auch von Meerschweinchen, Affe und Mensch, die L-Ascorbinsäure alimentär benötigen, enthalten dieses Enzym. L-Gulonat (und auch L-Galactonat), wird durch eine DPN- und Mn<sup>2+</sup> benötigende Dehydrogenase wahrscheinlich zu 3-Keto-L-gulonat dehydriert, das dann in L-Ascorbinat übergeht. L-Gulonsäure-dehydrogenase kommt auch in Leber und Niere von Meerschweinchen, Affe und Mensch