

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

Eingegangen am 3. Juli 1957 [Z 487]

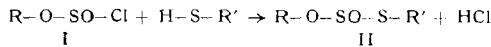
- ¹⁾ C. O. Miller, F. Skoog, F. S. Okumura, M. H. von Saltza u. F. M. Strong, J. Amer. chem. Soc. 78, 1375 [1956]. — ²⁾ H. Lettré u. H. Endo, Naturwissenschaften 43, 84 [1956]. — ³⁾ G. B. Elton, E. Burgi u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 77, 2662 [1952]. — ⁴⁾ A. Bendrick, P. J. Russell u. J. J.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

Ester der Thioschwefligen Säure

Von Dr. G. ZINNER

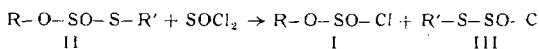
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg/Lahn

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

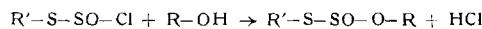


| R | R' | | °C |
|---------------------------------|--|--------------------|----------------------|
| CH ₃ - | CH ₃ - | Kp ₁₆ | 59 |
| CH ₃ - | C ₂ H ₅ - | Kp ₁₂ | 64–66 |
| C ₂ H ₅ - | CH ₃ - | Kp ₁₂ | 64–66 |
| C ₃ H ₇ - | C ₂ H ₅ - | Kp ₂₀ | 88 |
| CH ₃ - | C ₆ H ₅ -CH ₂ - | Kp _{0,01} | 95–100 (Luftbad) |
| C ₂ H ₅ - | C ₆ H ₅ -CH ₂ - | Kp _{0,01} | 100–110 (Luftbad) |

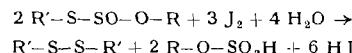
Diese sind unangenehm riechende, augenreizende Verbindungen, welche beim Aufbewahren SO₂ abspalten. Mit Thionylechlorid werden sie in die Ester-chloride gespalten:



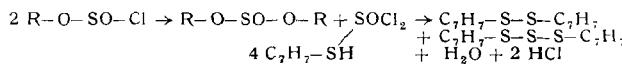
Für die Ester-chloride der Thioschwefligen Säure (III) wird in Analogie zu I die Bezeichnung „Chlorthiosulfinsäure-ester“ vorgeschlagen. Sie sind zwar nicht destillierbar, lassen sich aber nach Entfernung von I aus dem Reaktionsprodukt durch Alkohole (jedoch ohne basische Zusätze!) in die beständigeren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



Jod in wäßriger Lösung spaltet II:



Oxydierende Eigenschaften konnten im Gegensatz zu den Leungfeldschen Estern nicht beobachtet werden. In Abwesenheit von Pyridin zerfällt bei Einwirkung von Benzylmercaptan der Chlorsulfinsäure-ester in Dialkyl-sulfit und Thionylechlorid, welches mit dem Mercapan²⁾ in diesem Falle Dibenzyl-di- und -trisulfid bildet:



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

Eingegangen am 3. Juli 1957 [Z 488]

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

Versammlungsberichte

Gesellschaft für Physiologische Chemie

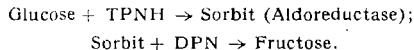
2.–4. Mai 1957 in Mosbach/Baden

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. Darmschleimhaut, 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 C₁, 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 Dioxyacetophosphat und α -Glycerinaldehyd α -Glycerophosphat und α -Glycerinsäure. α -Glycerinaldehyd läßt sich durch die homologen höheren Aldehyde ersetzen. Es entstehen Kondensationsprodukte mit entsprechend 5, 6 oder 7 Kohlenstoffatomen (+ Glycerinaldehyd → Ribose, + Erythrose → Sedoheptulose). α -Glycerinaldehyd wird wahrscheinlich nicht direkt phosphoryliert, sondern zu Glycerin und dieses durch Glycerokinase zu $\alpha(+)-\alpha$ -Glycerophosphat und damit zum Baustein von Lipoiden umgewandelt. Durch Baranowski-Ferment geht α -Glycerophosphat in Dioxyacetophosphat über, das mit Glycerinaldehydphosphat zu Fructose-1,6-diphosphat re kombinieren 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 androgenen Hormone synthetisiert:



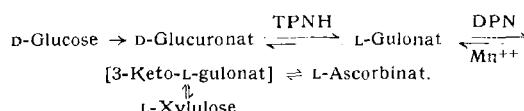
In der Placenta entsteht auch Sorbit aus Glucose, der in der Leber des Foetus in Fructose übergeht.

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

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 Intermediärsubstanzen: TPNH, Ribose-5-phosphat und Erythrulose-4-phosphat. TPNH wird für die Fettsäuresynthese (Reduktion von Crotonyl-CoA), Aminosäure-Synthese (reduktive Aminierung von α -Ketoglutarat, Regeneration von C₄-Säuren im Trikarbonsäure-Cyclus), zur Glykogen-Synthese aus Lactat, zur Steroid-Synthese (Ringschlüsselreaktionen) 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. Erythrulose-4-phosphat dient zur Synthese der Dihydro-shikimisäure und damit aller Verbindungen mit Benzol-Ringen (Phenylalanin, Tyrosin, p-Aminobenzoësäure, 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 C₁ der letzteren zum C₆ der ersten 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 Mn²⁺ benötigende Dehydrogenase wahrscheinlich zu 3-Keto-L-gulonat dehydriert, das dann in L-Ascorbinat übergeht. L-Gulonsäure-dehydrogenase kommt in Leber und Niere von Meerschweinchen, Affe und Mensch