

Dazu werden die Reaktionspartner und das (zunächst eingefrorene) Reaktionsmedium Dimethyläther allmählich erwärmt. Die Reaktion beginnt bei -120°C ; sie ist bei -40°C beendet. Äther, Phosphin und nicht umgesetztes Silylbromid können leicht durch Hochvakuumdestillation vom Trisilylphosphin abgetrennt werden.

Trisilylphosphin ist bei Raumtemperatur eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Luftzutritt spontan entzündet. Im Bereich von -30 bis $+11^{\circ}\text{C}$ gilt die Dampfdruckgleichung:

$$\log p \text{ [Torr]} = -(1901,8/T) + 7,792$$

Die molare Verdampfungsenthalpie beträgt $8697 \text{ [cal} \cdot \text{Mol}^{-1}]$, der extrapolierte Siedepunkt 114°C . Die IR-Absorptionsbanden liegen bei $2164, 1159, 884, 629, 572$ und $458 \text{ [cm}^{-1}]$.

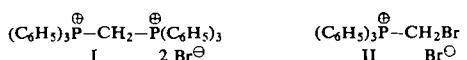
Eingegangen am 7. Dezember 1961 [Z 183]

Brommethylenierung von Carbonyl-Verbindungen mittels Wittig-Reaktion

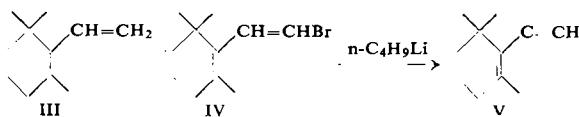
Von Dr. G. Köbrich

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

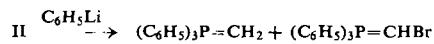
Triphenylphosphin gibt mit Methylenbromid ein Gemisch aus I und II [1]. Reines II ($\text{Fp } 241\text{--}242,5^{\circ}\text{C}$) erhält man in 74-proz. Ausbeute aus Triphenyl-hydroxymethyl-phosphoniumbromid und Phosphorpentabromid. Beim Versuch, II einer Wittig-Reaktion nach Art der Chlormethylenierung von G. Wittig und M. Schlosser [2] zu unterziehen, bildet sich mit n-Butyllithium in Äther und Umsetzung mit β -Cyclocitral nicht das



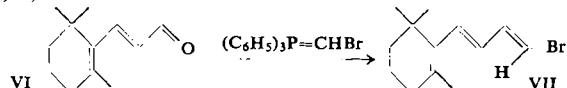
erwartete IV, sondern die Vinylverbindung III (Ausbucute 40 %, $\lambda_{\max}: 233 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon: 3,76$), mit Phenyl-lithium als Base dagegen außer Brombenzol ein Gemisch von III und IV – laut Gaschromatogramm im Verhältnis 3:2. Die polymerisa-



tionsfreudige Bromverbindung IV ($\lambda_{\max}: 238,5 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon: 3,80$) lässt sich mit n-Butyl-lithium [3] in V [4] überführen (Hg-Salz Fp $128\text{--}129^{\circ}\text{C}$). Der Verbindung II wird also ein Bromkation leichter entzogen als ein Proton [5]:



Die angestrebte Brommethylenierung ist mit Lithium-piperidid [6] zu verwirklichen, welches II ganz überwiegend deprotoniert; der nachfolgende Umsatz mit β -Jonon (VI) ergibt die sehr zersetzbliche Verbindung VII nach chromatographischer Reinigung in 70-proz. Ausbeute ($\lambda_{\max}: 269 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon: 4,18$).



Prof. G. Wittig sei für die Förderung der Arbeit herzlich gedankt.
Eingegangen am 4. Dezember 1961 [Z 177]

[1] Vgl. F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen u. N. McKelvie, J. Amer. chem. Soc. 83, 3539 (1961).

[2] Chem. Ber. 94, 1373 (1961); D. Seyferth, S. O. Grim u. T. O. Read, J. Amer. chem. Soc. 83, 1617 (1961).

[3] Vgl. bei ω -Bromstyrol: G. Wittig u. H. Witt, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1480 (1941).

[4] H. Sobotka u. J. D. Shanley, J. Amer. chem. Soc. 71, 4136 (1949).

[5] D. Seyferth et al. haben die gleiche Beobachtung gemacht (Privatmitteilung von Prof. Seyferth).

[6] Dieses liefert auch bei der Chlormethylenierung die besten Ausbeuten: G. Wittig u. M. Schlosser, unveröffentlicht. Ich danke Dr. M. Schlosser für diese Mitteilung.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

V. Internationaler Kongreß für Biochemie

Moskau, 10.-16. August 1961

Aus den Vorträgen:

Enzyme und Coenzyme

Bindung zwischen prosthetischer Gruppe (Flavin-adenin-dinucleotid) und Apoenzym bei der Succinat-Dehydrogenase

W. Ying-Lai et. al., Schanghai (China)

Aus gereinigter Succinat-Dehydrogenase erhält man durch gemeinsame Einwirkung von kristallisiertem Trypsin und Chymotrypsin ein Peptidbruchstück (FAD-Peptid), das die prosthetische Gruppe des Enzyms trägt. Während sich das Absorptionsmaximum des Flavin-mononucleotids (FMN) und des Flavin-adenin-dinucleotids (FAD) in alkalischer Lösung von 375 nach $355 \text{ m}\mu$ verschiebt, bleibt das Maximum des FAD-Peptids auch bei alkalischem pH bei $350 \text{ m}\mu$. In 1 N HCl verschwinden die Maxima von FMN und FAD bei 375 und $450 \text{ m}\mu$ und ein neues Maximum bei $385 \text{ m}\mu$ tritt auf. Dagegen ändern sich die Maxima des FAD-Peptids bei 350 und $450 \text{ m}\mu$ beim Ansäuern praktisch nicht. Dieser Einfluß der Peptidkette auf das Spektrum kann am besten durch ihre Verknüpfung mit dem Isoalloxazinring erklärt werden. Bei der Photolyse des FAD-Peptides in neutraler bzw. alkalischer Lösung entstehen Produkte, deren Absorptionsspektren denen

des Lumichroms bzw. Lumiflavins gleichen, die aber noch die Peptidkette enthalten. Hydrolyse des FAD-Peptids oder seines alkalischen Photolyseproduktes ergibt Harnstoff und eine Verbindung, deren UV-Spektrum Schultern bei 360 und $305 \text{ m}\mu$ aufweist. Diese Schultern entsprechen den Absorptionsmaxima der 1,2-Dihydro-6,7-dimethyl-2-keto-1,4-ribityl-chinoxalin-3-carbonsäure oder der 1,2-Dihydro-2-keto-1,6,7-trimethyl-chinoxalin-3-carbonsäure, d. h. der alkalischen Hydrolyseprodukte von Riboflavin bzw. Lumiflavin. Daraus folgt, daß die Peptidkette im FAD-Peptid nicht in den Positionen 1, 2 oder 3 des Isoalloxazinrings gebunden sein kann. Wahrscheinlich ist sie in Position 4 gebunden.

Reduktion von Disulfidbindungen mit Enzymen aus Hefe

S. Black, Bethesda, Md. (USA)

Zwei Enzyme, die $-\text{S}-\text{S}$ -Gruppen zu SH-Gruppen reduzieren, wurden aus Hefe isoliert. Ein Enzym ist eine Transhydrogenase, die Wasserstoff von der SH-Gruppe des Glutathions auf die $-\text{S}-\text{S}$ -Gruppen einfacher Disulfide (Cystin, Oxytocin) überträgt. Das andere Enzym besteht aus zwei Proteinen und überträgt Wasserstoff von TPNH auf $-\text{S}-\text{S}$ -Gruppen. Reduziert werden sowohl die drei Schwefelbrücken des Insulins als auch $-\text{S}-\text{S}$ -Brücken in einfachen Disulfiden. Glutathion ist an der Reduktion mit diesem Enzym nicht beteiligt.