

I (Kp₁ 38–40 °C) erhält man aus Trichlormethan-sulfinssäure [2] und Diazomethan oder aus Trichlormethan-sulfinssäurechlorid und Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Die Thermolyse des Trichlormethan-sulfin-sauren Natriums, Cl₃C SO₂Na, in Cyclohexen führt nicht zu Dichlornorcaran. Statt dessen bilden sich u. a. Cyclohexylchlorid, Benzol und Chloroform. Dichlornorcaran entsteht aber, wenn man das Trichlormethan-sulfonylchlorid in Cyclohexen mit Kalium-t.-butanolat behandelt (Aus. 35%).

Dichlornorcaran aus Trichlormethan-sulfin-säuremethylester: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 0,28 Mol K-t.-butanolat in 100 cm³ Cyclohexen tropfte man in 20 min 0,1 Mol Trichlormethan-sulfin-säuremethylester in 50 cm³ Cyclohexen und erhitzte noch 30 min zum Sieden. Nach der Hydrolyse wurde die Cyclohexen-Schicht getrocknet und daraus durch Destillation 48 % d. Th. Dichlornorcaran vom Kp₁₅ 78–80 °C, n_D²³ 1,5005 gewonnen.

Eingegangen am 11. Mai 1962 [Z 275]

[*] Prof. Dr. Dr. h.c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

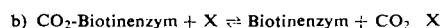
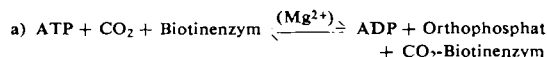
[2] Dargestellt in Anlehnung an Angaben von O. Loew, Z. für Chemie 12, 82 (1869), durch Reduktion des Trichlormethan-sulfonylsäurechlorids mit H₂S in Methanol (Kp_{0,05} 71–72 °C, Fp des Aniliniumsalzes 143–143,5 °C).

Zur Struktur der CO₂-Biotinenzyme [*]

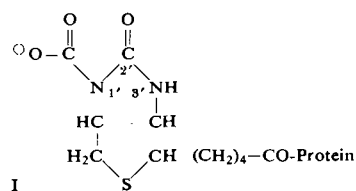
Von Dr. J. Knappe, cand. chem. K. Biederbick und cand. chem. W. Brümmer

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die durch Biotinenzyme katalysierten Carboxylierungsreaktionen verlaufen gemäß



über eine CO₂-Biotinenzym-Verbindung als Kohlensäure-Donator, in welcher – wie die Untersuchungen an Methylcrotonyl-Carboxylase (X = β-Methylcrotonyl-CoA) erkennen – CO₂ an Biotin gebunden ist [1]. Die von Lynen et al. angenommene Allophanat-Struktur I konnte nun durch enzymatischen Abbau von CO₂-[Methylcrotonyl-Carboxylase] unter Hydrolyse der Biotinprotein-Bindung bewiesen werden.



β-Methylcrotonyl-Carboxylase [2] aus *Achromobacter* [1] (18 mg; spez. Akt. 2,4 μMole Substratsatz/min/mg) wurde mit ATP und KH¹⁴CO₃ (2·10⁷ Ipm/μMol) gemäß a) in die ¹⁴CO₂-Verbindung übergeführt und aus dem Reaktionsansatz durch Filtration an Sephadex abgetrennt (10,8·10⁵ Ipm). Kurzfristige Einwirkung von Trypsin und Methylierung der Spaltprodukte mit CH₂N₂ bei pH 6,5–7 lieferte ein Gemisch von stabilen ¹⁴C-Carbomethoxy-Verbindungen (9,6·10⁵ Ipm). Hydrolyse der wasserlöslichen Fraktion (6·10⁵ Ipm) mit Biotinidase [3] ergab in 93-proz. Ausbeute (bezogen auf Radioaktivität) 1'-N-¹⁴C-Carbomethoxy-(+)-biotin (identifiziert u. a. als Dimethyl-ester durch chromatographischen Vergleich mit 1'-N-Carbomethoxy- und 3'-N-Carbomethoxybiotinmethylester [4]).

Wir verwendeten Biotinidase-Präparate, die aus Schweinenieren-Extrakten 200-fach angereichert wurden. Das durch Jodacetamid und Diisopropyl-fluorophosphat hemmbare

Enzym hydrolysiert spezifisch (+)-Biotin-amide und -ester, in geringem Maß auch deren Carboxy-Derivate; K_M für N-Biotinylaminobenzoat 5·10⁻⁶ m, für N-(1'-N-Carbomethoxybiotinyl)-aminobenzoat 8·10⁻⁴ m.

Versuche, das Apoenzym der Methylcrotonyl-Carboxylase durch Abspaltung von Biotin zu gewinnen, gelangen nicht. Die Bindungsstelle des Vitamins wird erst nach Denaturierung oder Abbau des Enzymproteins angreifbar.

Eingegangen am 14. Mai 1962 [Z 276]

[*] Prof. Dr. Dr. h. c. Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] F. Lynen et al., Biochem. Z. 335, 123 (1961).

[2] Prof. Lynen danken wir für die Mitteilung eines verbesserten Isolierungsverfahrens.

[3] R. W. Thoma u. W. H. Peterson, J. biol. Chemistry 210, 569 (1954).

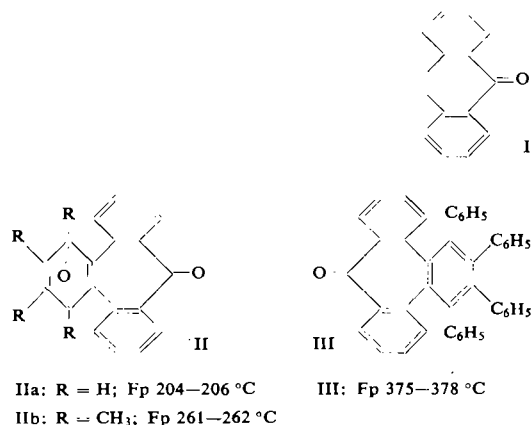
[4] J. Knappe, E. Ringelmann u. F. Lynen, Biochem. Z. 335, 168 (1961).

Intermediäres Auftreten von 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-tropon

Von Dr. W. Tochtermann [*]

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Nach mehrstündiger Einwirkung von Kalium-tert.-butylat auf 4-Brom-2.3;6.7-dibenzo-tropon [1] in ätherischer Suspension lassen sich nach der Hydrolyse 95 % des Broms in der Wasserphase als Silberbromid nachweisen. Der Befund, daß diese Umsetzung in Gegenwart von Furan bzw. Tetramethylfuran zu den Diels-Alder-Addukten II (IIa: R = H, 67 % Ausb.; IIb: R = CH₃, 30 % Ausb.) sowie in Anwesenheit von Tetracyclon unter Verlust von Kohlenmonoxyd zum Tetraphenyl-tribenzo-tropon III (45 % Ausb.) führt, spricht für das intermediäre Auftreten von 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-tropon (I) [2]:



Die Konstitution der Verbindungen II und III wird durch die Analyse, die Spektren und durch das chemische Verhalten gestützt.

Die Untersuchungen, die zu dem sonst schwer zugänglichen Tribenzo-tropon-System [3] führen, werden u. a. im Hinblick auf die Darstellung von benzologen Tropylium-Radikalen [4] fortgesetzt.

Eingegangen am 17. Mai 1962 [Z 280]

[*] Prof. Dr. Dr. h.c. Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] W. Treibs u. H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. 84, 671 (1951).

[2] Vgl. G. Wittig, „Kleine Ringe mit Kohlenstoff-Dreifachbindung“, Angew. Chem., im Druck.

[3] M. Stiles u. A. J. Libbey, J. org. Chemistry 22, 1243 (1957); E. D. Bergmann u. J. Klein, ibid. 23, 512 (1958).

[4] G. Wittig, E. Hahn u. W. Tochtermann, Chem. Ber. 95, 431 (1962).