

I (K_{p1} 38–40 °C) erhält man aus Trichlormethan-sulfinsäure [2] und Diazomethan oder aus Trichlormethan-sulfinsäure-chlorid und Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Die Thermolyse des Trichlormethan-sulfinsauren Natriums, $\text{Cl}_3\text{C SO}_2\text{Na}$, 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-sulfinsäuremethylester: 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-sulfinsäuremethylester in 50 cm³ Cyclohexen und erhitze noch 30 min zum Sieden. Nach der Hydrolyse wurde die Cyclohexen-Schicht getrocknet und daraus durch Destillation 48 % d. Th. Dichlornorcaran vom K_{p1} 78–80 °C, n_D^{23} 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).

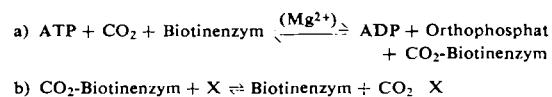
[2] Dargestellt in Anlehnung an Angaben von O. Loew, Z. für Chemie 12, 82 (1869), durch Reduktion des Trichlormethansulfinsäurechlorids mit H_2S in Methanol ($K_{p0,05}$ 71–72 °C, Fp des Aniliniumsalzes 143–143,5 °C).

Zur Struktur der CO_2 -Biotinenzyme [*]

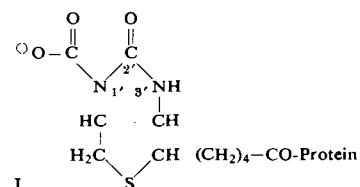
Von Dr. J. Knappe, cand. chem. K. Biederick und cand. chem. W. Brümmer

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die durch Biotinenzyme katalysierten Carboxylierungsreaktionen verlaufen gemäß



über eine CO_2 -Biotinenzym-Verbindung als Kohlensäure-Donator, in welcher – wie die Untersuchungen an Methylcrotonyl-Carboxylase ($\text{X} = \beta\text{-Methyl-crotonyl-CoA}$) erkennen ließen – CO_2 an Biotin gebunden ist [1]. Die von Lynen et al. angenommene Allophanat-Struktur I konnte nun durch enzymatischen Abbau von CO_2 -[Methyl-crotonyl-Carboxylase] unter Hydrolyse der Biotinprotein-Bindung bewiesen werden.



β -Methyl-crotonyl-Carboxylase [2] aus *Achromobacter* [1] (18 mg; spez. Akt. 2,4 μ Mole Substratumsatz/min/mg) wurde mit ATP und $\text{KH}^{14}\text{CO}_3$ (2·10⁷ Ipm/ μ Mol) gemäß a) in die $^{14}\text{CO}_2$ -Verbindung übergeführt und aus dem Reaktionsansatz durch Filtration an Sephadex abgetrennt (10,8·10⁵ Ipm). Kurzfristige Einwirkung von Trypsin und Methylierung der Spaltprodukte mit CH_2N_2 bei pH 6,5–7 lieferte ein Gemisch von stabilen ^{14}C -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- ^{14}C -Carbomethoxy-(+)-biotin (identifiziert u. a. als Dimethyl-ester durch chromatographischen Vergleich mit 1'-N-Carbomethoxy- und 3'-N-Carbomethoxy-biotinmethylester [4]).

Wir verwendeten Biotinidase-Präparate, die aus Schweineieren-Extrakten 200-fach angereichert wurden. Das durch Jodacetamid und Di-isopropyl-fluorphosphat 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-Carbomethoxy-biotinyl)-aminobenzoat 8·10⁻⁴ m.

Versuche, das Apoenzym der Methyl-crotonyl-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.

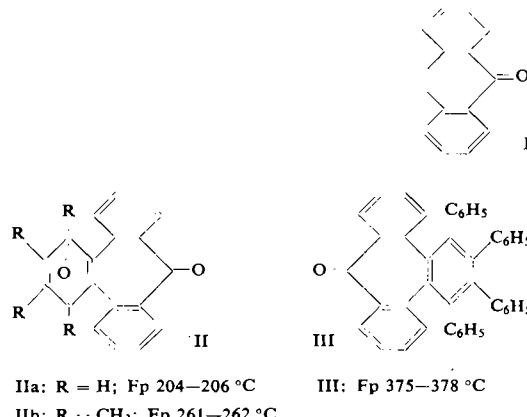
- [1] F. Lynen et al., Biochem. Z. 335, 123 (1961).
- [2] Prof. Lynen danken wir für die Mitteilung eines verbesserten Isolierungsverfahrens.
- [3] R. W. Thoma u. W. H. Peterson, J. biol. Chemistry 210, 569 (1954).
- [4] J. Knappe, E. Ringelmann u. F. Lynen, Biochem. Z. 335, 168 (1961).

Infermediäres 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).