

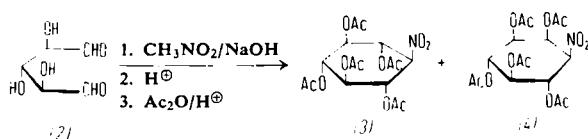
Zur Synthese von myo-Inositol aus Glucose

Nitromethankondensation mit Dialdehyden, II [1]

Von Dr. F. W. Lichtenthaler

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Bei Übertragung der Dialdehyd-Nitromethan-Cyclisierung [1 b, 2] auf den aus 1,2-O-Isopropyliden- α -D-glucofuranose (1) zugänglichen [3] *xylo*-Trihydroxyglutardialdehyd (2) [4] wird bei Verwendung von Bariumhydroxyd ein Gemisch der *scyllo*- und *myo*-1-Desoxynitroinosite neben Spuren des *muco*-3-Isomeren erhalten. Mit Natriumhydroxyd cyclisiert (2) ausschließlich zu einem Gemisch der *scyllo*- und *myo*-1-Verbindungen, das leicht über die Pentaacetate (3) (Ausb., bez. auf (1): 20 %) und (4) getrennt werden kann [5]. Da sich (3) in 55-proz. Ausbeute in *myo*-Inositol überführen lässt [6], kann somit der für biochemische Untersuchungen wichtige 2^{14}C -*myo*-Inositol – bei Cyclisierung mit ^{14}C -Nitromethan – aus (1) in einer Gesamtausbeute von 10,6 % dargestellt werden.



Der aus (1) (120 g) durch Perjodatoxydation dargestellte ölige 1,2-Isopropyliden-*xylo*-trihydroxyglutardialdehyd [7] wurde in 800 ml 0,1 n H_2SO_4 gelöst, 1 h bei 100 °C gehalten und, noch heiß, durch Einröhren von pulverisiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf pH 5 gebracht. Es wurde unter Zusatz von Aktivkohle abgesaugt, 10 ml Nitromethan zugegeben und mit n NaOH auf pH 10–11 eingestellt. Nach 10 h bei Raumtemperatur wurde durch Einröhren von Amberlite IR-120 (H^+ -Form) neutralisiert, im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Soxhlet-Extraktor 12 h mit Dioxan extrahiert, wobei nach 6 h der Inhalt der Hülse zerkleinert wurde. Der nach Abziehen des Dioxans im Vakuum bleibende kristalline Rückstand wurde in 200 ml Acetanhydrid, das 10 ml konz. H_2SO_4 enthielt, durch kurzes Erwärmen auf 60 °C gelöst. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die abgesaugt und aus wenig Dioxan umkristallisiert wurden. Ausb.: 41,3 g (3) (18,1 % d. Th., bez. auf (1); $\text{Fp} = 254\text{--}256^\circ\text{C}$ (Lit. [8]: 254–256 °C). Die nach Isolierung von (3) verbleibende Mutterlauge wurde in Eiswasser eingerührt, der Niederschlag abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 6,15 g (4) (2,7 %, bez. auf (1); $\text{Fp} = 173$ bis 176 °C (Lit. [8]: 174–176 °C). Die Ausbeute an (3) lässt sich auf 20 % erhöhen durch zweimalige Umwandlung des jeweils entstehenden (4) in (3) über folgende Stufen: Entacytierung von (4) [8], Isomerisierung des gebildeten *myo*-1-Desoxynitroinosit mit NaOH zu einem Gemisch der *scyllo*- und *myo*-1-Isomeren und Reacetylierung (Ausb. 31 %).

Eingegangen am 18. Oktober 1962 [Z 381]

[1] a) Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird. b) I. Mitteil.: F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 96, im Druck.

[2] H. H. Baer u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 81, 5184 (1959); 82, 3709 (1960); H. H. Baer, Chem. Ber. 93, 2865 (1960); J. Amer. chem. Soc. 83, 1882 (1961); 84, 83 (1962); A. C. Richardson u. H. O. L. Fischer, ibid. 83, 1132 (1961); A. C. Richardson, J. chem. Soc. (London) 1962, 2499, 2758; F. W. Lichtenthaler u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 83, 2005 (1961).

[3] K. Iwadare, Bull. chem. Soc. Japan 16, 40 (1941).

[4] (2) dürfte in Lösung weitgehend in einer cyclischen Hemialdal-Form vorliegen (vgl. R. D. Guthrie, Adv. Carbohydrate Chem. 16, 105 (1961)).

[5] J. M. Grosheintz u. H. O. L. Fischer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1476 (1948), haben, ausgehend von (1), ähnlich zusammengesetzte Gemische erhalten durch stufenweise Kondensation mit Nitromethan. Vgl. [8].

[6] G. J. Drummond et al., J. org. Chemistry 26, 1601 (1961); T. Posternak et al., Helv. chim. Acta 40, 1875 (1957).

[7] R. Schaffer u. H. S. Isbell, J. Res. nat. Bur. Standards 56, 191 (1956).

[8] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 94, 3071 (1961).

Reindarstellung und Eigenschaften der Oxynitrilase aus bitteren Mandeln

Von Dr. Wolfgang Becker [1], Dr. U. Benthin [2], Dr. E. Eschenhof [3] und Prof. Dr. E. Pfeil

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Oxynitrilase, eine der Komponenten des Emulsinkomplexes, bewirkt die Bildung von optisch aktivem Mandelsäurenitrit aus Benzaldehyd und Blausäure. Aus Preßrückständen der Mandelölgewinnung (*Placenta amygdalarum amarum*) wird das Enzym mit verd. Ammoniak (pH 7–7,5) extrahiert. Über eine isoelektrische Fällungsreihe (7 Stufen) entfernt man Eiweißbegleiter. Mit Äthanol (75 %) fällt ein Rohferment, das im trockenen Zustand haltbar ist.

Die weitere Reinigung gelingt durch Adsorption an ECTEOLA und Elution mittels Pyridinacetat-puffer von pH 4,9. Die aktiven Fraktionen werden an einer Sephadex-Säule entsalzt und gleichzeitig von weiteren Verunreinigungen getrennt. Man erhält Lösungen der reinen Oxynitrilase. Nach Gefrier-trocknung erweist sie sich in der Ultrazentrifuge [4], der Tiselius-Elektrophorese und im immunologischen Test als einheitlich.

Das Enzym ist ein gelbes Chromoproteid ($\lambda_{\text{max}} = 457$ und 389 μm). Das Co-Enzym ist Flavin-Adenin-Dinucleotid. Durch Behandlung mit HCl-Ammoniumsulfat werden Co- und Apoferment getrennt. Beide bewirken für sich allein keine Oxynitril-Synthese. Sie vereinigen sich aber in schwach alkalischem Milieu wieder zu aktivem Ferment.

Eingegangen am 5. November 1962 [Z 387]

[1] Diplomarbeit Marburg 1962.

[2] Dissertation Marburg 1959.

[3] Dissertation Marburg 1962.

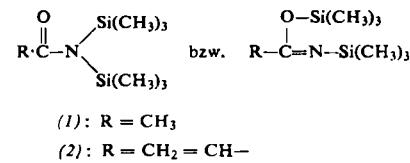
[4] Prof. Dr. Schulte und seinen Mitarbeitern Dr. Mahling, Dr. Störiko und Schwick (Behring-Werke Marburg) danken wir für Reinheitsprüfungen.

Bis-silylierte Carbonsäureamide

Von Prof. Dr. L. Birköfer, Dr. A. Ritter und Dipl.-Chem. W. Gießler [1]

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Während beim Silylieren von 1 Mol Acetamid mit 1 Mol Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin N-Trimethylsilyl-acetamid entstand [2], ließ sich durch Einwirkung eines größeren Überschusses von Trimethylchlorsilan auf 1 Mol Acetamid unter den gleichen Bedingungen erstmals ein an der Amidgruppierung bis-silyliertes Carbonsäureamid, das Bis-trimethylsilyl-acetamid (1) in guter Ausbeute als wasserklare ($\text{Kp}_{30} = 67,5^\circ\text{C}$), sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit gewinnen. Ebenso konnte Acrylamid in Bis-trimethylsilyl-acrylamid (2), eine farblose Flüssigkeit ($\text{Kp}_{22} = 73,5^\circ\text{C}$), überführt werden. Untersuchungen zur Klärung der jeweils zwei möglichen Strukturalternativen sind im Gange.



(1): $\text{R} = \text{CH}_3$

(2): $\text{R} = \text{CH}_2 = \text{CH}-$

W. W. Limburg und H. W. Post [3] glaubten (1) durch Einwirkung von Keten auf Hexamethyldisilazan $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ dargestellt zu haben. Der von unserem Produkt abweichende, sehr hohe Siedepunkt ($61,5^\circ\text{C}/0,15$ Torr) sowie