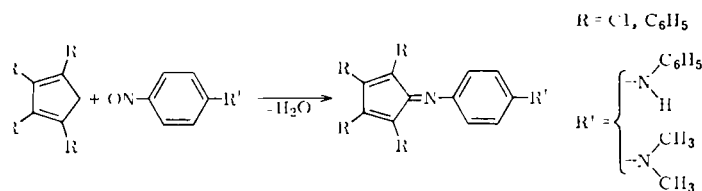


Transnitrosierung. Eine neue Oximierungsreaktion

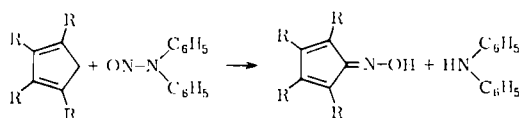
Von Dr. Carl Heinz Schmidt

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Aus aromatischen C-Nitroso-Verbindungen und Cyclopentadienen lassen sich tiefgefärbte Aza-fulvene darstellen, z. B.:



während aromatische N-Nitroso-Verbindungen überraschenderweise mit der reaktiven Methylen-Gruppe des 1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadiens unter Bildung des Oxims und des sek. Amins reagieren:



Die Umsetzung verläuft beim Erhitzen der Komponenten in polaren Lösungsmitteln, wie niederen Alkoholen oder Eisessig, ohne Zusatz von Katalysatoren mit hohen Ausbeuten. Außer dem rein aromatischen Diphenyl-nitrosamin reagiert so, wenn auch langsamer, das araliphatische Phenylmethyl-nitrosamin. Das rein aliphatische Dimethyl-nitrosamin reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht.

Als weitere aktive CH₂-Gruppen enthaltende Verbindungen eignen sich z. B. Pyrazolone, Rhodanine, Malodinitril, Bar-

phatischen N-Nitrosamin, dessen Elektronenacceptorwirkung des Benzolrings durch die Alkylgruppe teilweise wieder kompensiert wird. Das Mißlingen der Transnitrosierung bei rein aliphatischen N-Nitrosaminen in Abwesenheit des Katalysators dürfte auf die Verstärkung der N-N-Bindung durch die Elektronendonatoreigenschaften der Alkylgruppen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 2. Januar 1963

[Z 419]

Phenol als Inhibitor der Huminbildung bei der Proteinhydrolyse

Von Dr. F. Drawert und K.-H. Reuther

Forschungs-Institut für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie, Siebeldingen/Pfalz

Bei der Total-Hydrolyse von tierischem und pflanzlichem Gewebe mit 6n-HCl zur Gesamt-Aminosäure-Analyse wird häufig eine beträchtliche Bildung unlöslicher, dunkler Niederschläge beobachtet (*Maillard-Reaktion*; Melanoide, Huminstoffe). Damit werden erhebliche Mengen der Aminosäuren einer Analyse entzogen. Zur Vermeidung dieser unerwünschten Nebenreaktion wurden verschiedene, nicht immer befriedigende Methoden beschrieben [1]. Wie wir fanden, verhindert die Zugabe von Phenol (p. A. Fa. Merck) zum Hydrolyseansatz die Nebenreaktionen weitgehend:

Ca. 50 mg getrocknetes und fein vermahlene Blattmaterial (Rebenblätter) werden im Bombenrohr mit 4 ml 80-proz. wäßrigem Phenol versetzt und 5 min auf 50–60°C erwärmt. Nach Zugabe von 6 ml 10n-HCl schmilzt man das Bombenrohr ab und erhitzt 20 h auf 105°C. Der Inhalt des Bombenrohres wird nach Abkühlen quantitativ in einen Schütteltrichter überführt, erschöpfend mit Äther extrahiert und die

Mittelwerte aus mehreren Analysen (Automatisches Aminosäure-Analysengerät der Fa. Bender u. Hobein, München)

Hydrolyse	Hist	Lys	Arg	NH ₃	Asp	Threo	Ser	Glu	Prol
6n-HCl	0,16	0,30	0,18	0,64	0,68	0,24	0,29	1,00	0,35
6n-HCl + Phenol	0,20	0,60	0,52	4,20	1,80	0,88	0,81	2,30	0,62

Hydrolyse	Gly	Ala	Val	Meth	Ileu	Leu	Tyr	Phen
6n-HCl	0,95	0,86	0,15	—	0,21	0,65	+	0,18 µMol
6n-HCl + Phenol	2,45	1,85	0,54	—	0,85	1,80	+	0,85 µMol

bitursäuren. N-Nitrosamide sowie eine größere Zahl cyclischer und kettenförmiger, gesättigter und ungesättigter Mono-, Di- und Tri-nitrosamine reagieren unter den genannten Bedingungen nicht. Jedoch gelingt die Transnitrosierung bei Zusatz katalytischer Mengen Salzsäure. Auch Dimethyl-nitrosamin reagiert dann.

Im Diphenyl-nitrosamin wird durch den Elektronensog der Phenylkerne einerseits, des Nitroso-sauerstoffs andererseits die N-N-Bindung so geschwächt, daß sie nach Zusammen-treten der Komponenten leichter aufspaltet als beim arali-

ätherische Phenol-Lösung mit Wasser reextrahiert. Die vereinigten Wasserphasen werden getrocknet und der Rückstand zur Aminosäure-Analyse definiert gelöst.

Eingegangen am 7. Januar 1963

[Z 428]

[1] E. Kofranyi, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 287, 170 (1959); J. P. Dustin, C. Czajkowska, S. Moore u. E. J. Bigwood, Analytic. chim. Acta 8, 236 (1953); G. Krampitz, Z. Tierphysiol. Tierernähr. u. Futtermittelkunde 15, 227 (1960); G. Schramm u. J. Primosigh, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 283, 34 (1948).