

Setzt man resynthetisierte Carboxylase Desaminothiamin-pyrophosphat im Molverhältnis Cocarboxylase:Desaminocarboxylase = 0,96:1 zu, so ist die Aktivität des Enzyms um 84 % geringer (optischer Test nach [4]). Bei Zugabe des Hemmstoffs vor Thiamin-pyrophosphat ist die Hemmung nahezu vollständig.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 644]

[1] Untersuchungen zur Funktion der Aminogruppe in der Cocarboxylase. — 1. Mitteilung: A. Schellenberger u. K. Winter, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 322, 164 (1960).

[2] H. Andersag u. K. Westphal, Chem. Ber. 70, 2035 (1937); L. R. Cerecedo u. F. D. Pickel, J. Amer. chem. Soc. 59, 1714 (1937).

[3] P. Karrer et al., Helv. chim. Acta 32, 1478 (1949); 34, 1384 (1951).

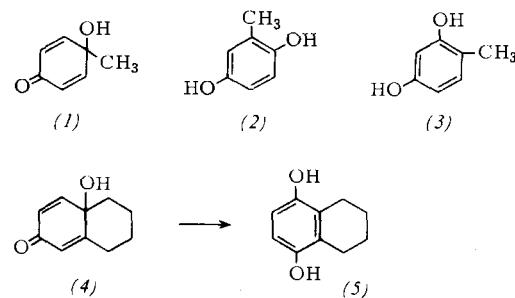
[4] E. Holzer, H.-D. Söling, H.-W. Goedde u. H. Holzer in H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 602.

p-Chinol-Umlagerungen in Trifluoracetanhydrid

Von Doz. Dr. E. Hecker und E. Meyer

Max-Planck-Institut für Biochemie, München

Biochemisch wichtige p-Alkylphenole werden im Intermediärstoffwechsel zu p-Chinolen [1] oxydiert, die sich unter dem Einfluß von Enzymen umlagern können. Umlagerungen in Trifluoracetanhydrid geben die gleichen Endprodukte. Man löst die p-chinolide Verbindung bei Raumtemperatur in Trifluoracetanhydrid, läßt das Reagens nach einiger Zeit verdunsten, hydrolysiert kurz mit Dioxan/Wasser und erhält die phenolischen Umlagerungsprodukte meist quantitativ und rein. Einige der empfindlichen Trifluoracetate der phenolischen Umlagerungsprodukte lassen sich vor der Hydrolyse isolieren.



Tolu-p-chinol (1) liefert Toluhydrochinon (2) und Kreosolin (3), während bei der Umlagerung des Methyl- und des Tetrahydropyran-äthers von Tolu-p-chinol neben dem Hydrochinon kein Resorcin-Derivat nachweisbar ist. Tetralin-p-chinol (4) und seine Äther werden unter ausschließlicher (doppelter) Wanderung des Alkylrestes zu 5,8-Dihydroxytetralin (5) bzw. dessen Monoäther umgelagert. Die Acetate und Benzoate des Tolu- und Tetralin-p-chinols liefern ausschließlich die entsprechenden Resorcin-Derivate in Form der Monoester.

Die Umlagerungen lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß im Trifluoracetanhydrid bereits bei Raumtemperatur eine ausreichend hohe Konzentration von CF_3CO^+ -Ionen vorliegt, die durch elektrophilen Angriff an der Carbonylgruppe des Dienonsystems die anionische Wanderung der Reste mit anschließender Aromatisierung auslöst. Bei den p-Chinolen und ihren Äthern wandert vorzugsweise die Alkylgruppe. Bei Chinolestern verschiebt sich der Acylrest mit erheblich größerer Reaktionsgeschwindigkeit als die Alkylgruppe. Die Ausnahmestellung des Tolu-p-chinols (und anderer monocyclischer p-Chinole) ist durch eine mit der Verschiebung des Alkylrestes konkurrierende Veresterung der Hydroxylgruppe mit anschließender Verschiebung des eingeführten Trifluoracetylrestes zu verstehen. Die hohe Ver-

esterungsgeschwindigkeit [2] von Tolu-p-chinol und die geringe Umlagerungsgeschwindigkeit des Alkylrestes lassen sich durch kinetische Messungen belegen [3].

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 640]

[1] E. Hecker u. S. M. A. D. Zayed, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 325, 209 (1961); vgl. Angew. Chem. 71, 744 (1959); E. Hecker u. F. Marks, Naturwissenschaften 50, 304 (1963).

[2] E. Hecker u. R. Lattrell, Chem. Ber. 96, 639 (1963).

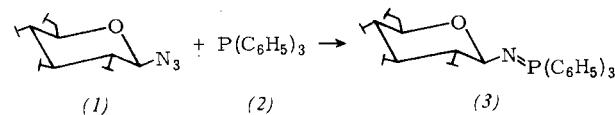
[3] E. Hecker u. E. Meyer, Chem. Ber., im Druck.

Acetylzucker-phosphinimine und -carbodiimide

Von Dr. A. Messmer, Dipl.-Chem. I. Pintér und Dipl.-Chem. F. Szegő

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest (Ungarn)

Untersuchungen über die Anwendung der Staudingerschen Phosphinimin-Bildungsreaktion [1] in der Zuckerchemie führten zur Synthese von Zuckerphosphiniminen. So reagiert Tetraacetyl- β -D-glucosylazid (1) [2] mit Triphenylphosphin (2) in absolutem Äther schon bei Zimmertemperatur unter Abgabe von 1 Mol Stickstoff zu dem makroskopische Kristalle bildenden N-(Tetraacetyl- β -D-glucosyl)-triphenylphosphinimin (3). Die Struktur von (3) wurde durch die Zemplénsche Verseifung [3] und die Reaktion mit p-Nitrobenzaldehyd zu p-Nitrobenzal-tetraacetyl- β -D-glucosylamin [4] bewiesen.



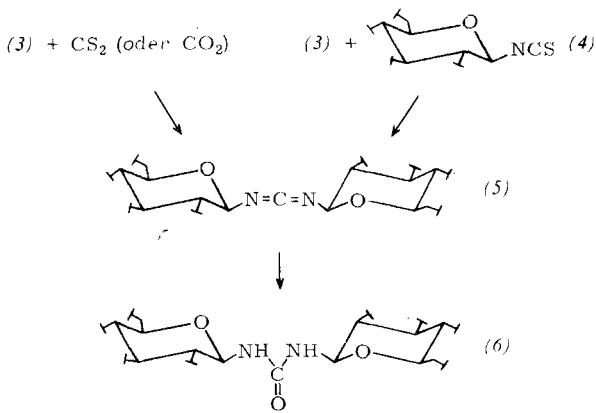
Die dargestellten Acetylzucker-phosphinimine zeigen Tabelle 1.

Tabelle 1. Eigenschaften der Acetylzucker-triphenylphosphinimine.

R	R-N=P(C ₆ H ₅) ₃		
	Fp [°C]	[\alpha] _D in Dioxan [°]	Ausb. [%]
β -D-Tetraacetyl-glucosyl-	136	-18,2	85
β -D-Tetraacetyl-galaktosyl-	129	-4,1	82
β -D-Triacetyl-xylosyl-	128	-23,8	89
β -D-Heptaacetyl-cellulosyl-	90-95 (amorph)	+15,7	70

In Analogie zu aliphatischen Phosphiniminen [1] entsteht aus N-(Tetraacetyl- β -D-glucosyl)-triphenylphosphinimin (3) mit CO_2 oder mit CS_2 in hoher Ausbeute die gleiche, gut kristallisierende Substanz, die sich auch aus (3) und Tetraacetyl- β -D-glucosyl-isothiocyanat (4) [5] bildet. Die Daten der Analyse entsprechen dem N,N'-Bis-(tetraacetyl- β -D-glucosyl)-carbodiimid (5), doch die Verbindung läßt sich nicht wie ein normales Carbodiimid mit Wasser [6], Säuren oder in Gegenwart von CuCl mit Methanol [7] in ein Carbamid-Derivat (6) überführen.

Deshalb mußte neben (5) auch die isomere N,N'-Bis-(tetraacetyl- β -D-glucosyl)-cyanamid-Struktur in Betracht gezogen werden. Das IR-Spektrum ermöglicht keine Entscheidung, denn die Absorptionslinie bei 2180 cm^{-1} kann von der Carbodiimid- und von der Cyangruppe herrühren. Ähnlich wie das Bis-(triphenylmethyl)-carbodiimid [8] nimmt (5) mit



Benzol/Eisessig Wasser auf, und N.N'-Bis-(tetraacetyl-β-D-glucosyl)-carbamid (6) [9] entsteht in 98 % Ausbeute. Damit wurde die Carbodiimid-Struktur bewiesen.

Das aus (5) durch die Zemplénsche Verseifung erhaltene sirupöse Produkt ist als N.N'-Bis-(β-D-glucosyl)-isocarbamid-O-methyläther und die daraus durch Acetylierung gewonnene kristalline Substanz als N.N'-Bis-(tetraacetyl-β-D-glucosyl)-isocarbamid-O-methyläther zu betrachten (Fp = 161 °C, $[\alpha]_D = -2,7^\circ$ in CHCl₃).

Die dargestellten Zuckercarbodiimide sowie die unter den Bredereckschen Bedingungen [8] erhaltenen Zuckercarbamid-Derivate zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Eigenschaften der Acetylzucker-carbodiimide und -carbamide.

R	R-N=C=N-R			O R-NH-C--NH-R		
	Fp [°C]	$[\alpha]_D$ in CHCl ₃ [°]	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D$ in CHCl ₃ [°]	Ausb. [%]
β-D-Tetraacetyl-glucosyl-	178	-43,0	86	162	-3,6	98
β-D-Tetraacetyl-galaktosyl-	Sirup			225	+16,7	67
β-D-Triacetyl-xylosyl-	139	-116,9	47	250	-7,7	97
β-D-Heptaacetyl-celllobiosyl-	130-145 (amorph)	-19,5	12	228-232 (amorph)	-15,1	50

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 652]

- [1] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921).
- [2] A. Bertho, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 836 (1930).
- [3] G. Zemplén, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1705 (1923); 59, 1258 (1926); 69, 1827 (1936).
- [4] A. Bertho u. J. Maier, Liebigs Ann. Chem. 498, 50 (1932).
- [5] E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1377 (1914); A. Müller u. A. Wilhelms, ibid. 74, 698 (1941).
- [6] F. Micheel u. W. Brunkhorst, Chem. Ber. 88, 484 (1955).
- [7] E. Schmidt u. F. Moosmüller, Liebigs Ann. Chem. 597, 235 (1955).
- [8] H. Bredereck u. E. Reif, Chem. Ber. 81, 426 (1948).
- [9] R. B. Johnson u. W. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 54, 3360 (1932).

Beitrag einer intermolekularen Elektronen-überführungsbande zur optischen Aktivität von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen

Von Prof. Dr. G. Briegleb und Dipl.-Chem. H. G. Kuball

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Sind in Elektronen-Donator-Akzeptor-(EDA)-Komplexen [1] Donator oder Akzeptor optisch aktiv, so können folgende Einflüsse infolge der EDA-Wechselwirkung auf die Rotationsdispersion und den Zirkulardichroismus vermutet werden:

- Veränderung der partiellen Rotationsstärke [2] einer bestimmten, für die optische Aktivität der optisch aktiven Komponente maßgebenden Absorptionsbande.
- Im Frequenzbereich der Charge-Transfer-(CT)-Bande müßte eine Rotationsdispersion und ein Zirkulardichroismus nachweisbar sein.
- Eine für die optisch inaktive Komponente charakteristische Absorptionsbande sollte durch Symmetrieverlust zirkulardichroatisch werden.

Da es sich bei einem CT-Übergang um einen erlaubten elektrischen Dipol-Übergang handelt, ist der Dissymmetriefaktor

$$g = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = \text{prop.} \frac{\mu_m}{\mu_e}$$

ϵ = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient.

μ_m = magnetisches Übergangsmoment.

μ_e = elektrisches Übergangsmoment.

sehr klein; andererseits wird, da μ_e relativ groß ist, die Absorptionsstärke der CT-Bande entsprechend groß sein. Es muß daher, um im Bereich der CT-Bande messen zu können, das Produkt Konzentration \times Schichtdicke relativ klein gewählt werden, so daß die Meßeffekte – (Differenz der optischen Aktivität zwischen Komponenten und EDA-Komplex [3]) – außergewöhnlich klein sind. Dazu mußte die Meßapparatur besonders empfindlich sein; außerdem mußten EDA-Komplexe mit möglichst kleiner CT-Banden-Intensität verwendet werden.

Es wurde ein lichtstarkes Polarimeter nach einem von Wengking [4] angegebenen elektronischen Meßprinzip gebaut, mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ Grad. Zur Messung des Zirkulardichroismus wurde eine Methode nach dem Prinzip von Senarmont [5] entwickelt. Die Genauigkeit der Elliptizitätsmessung betrug $\pm 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$.

Folgende EDA-Komplexe mit relativ kleinem elektrischem Übergangsmoment im Bereich der CT-Bande wurden untersucht:

Beim Komplex I, (+)-Campher-Tetracyanäthylen, in Heptan wurde im Frequenzbereich der CT-Bande als EDA-Anteil eine negative Cotton-Kurve und ein negativer Zirkulardichroismus gefunden; dagegen ergab der Komplex II, (+)-Fenchon-Tetracyanäthylen, in Heptan eine positive Cotton-Kurve und einen positiven Zirkulardichroismus. Die Rotationsstärken wurden zu $R_I = -1,2 \cdot 10^{-40}$ [cgs] und zu $R_{II} = 1,1 \cdot 10^{-40}$ [cgs] berechnet. Die Dissymmetrie-Faktoren $g_I = -3,7 \cdot 10^{-4}$ und $g_{II} = 4,4 \cdot 10^{-4}$ liegen in einer den elektrischen Übergangsmomenten in EDA-Komplexen [1] entsprechenden Größenordnung. Auch der nach einer von Kuhn [6] angegebenen Beziehung berechnete Zirkulardichroismus aus der Amplitude der Cotton-Kurve der CT-Bande ist im Einklang mit den experimentellen Werten.

An den genannten Beispielen ist erstmalig nachgewiesen, daß die EDA-CT-Bande in EDA-Komplexen mit einer optisch aktiven Komponente zirkulardichroatisch werden kann und einen Beitrag zur optischen Aktivität liefert.

Wie angegeben, kann der optisch aktive Anteil eines CT-Übergangs nur gering sein. Dem entspricht, daß beim EDA-Komplex III, (+)-Methylcyclohexanon-Tetracyanäthylen, in Heptan kein derartiger Effekt gefunden werden konnte.

Bei den EDA-Komplexen des (-)-α-[2.4.5.7-Tetranitrofluorenylid-aminoxy]-propionsäuremethylesters als optisch aktivem Akzeptor mit 2-Methylnaphthalin (VII) oder Stilben (IV) in Benzol und Carbazol (V) in Dioxan wurden einfache Dispersionskurven [2] gefunden. (+)- und (-)-α-[2.4.5.7-Tetranitrofluorenylid-aminoxy]-propionsäuremethylester mit Anthracen (VI) in Benzol ergaben eine einfache Dispersionskurve mit einer überlagerten negativen bzw. positiven Cotton-Kurve. Bei den EDA-Komplexen IV bis VII konnte Zirkulardichroismus innerhalb der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden. Es handelt sich bei den Komplexen IV, V und VII um den unter Punkt 1 genannten Effekt einer Veränderung der für die optische Aktivität