

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).

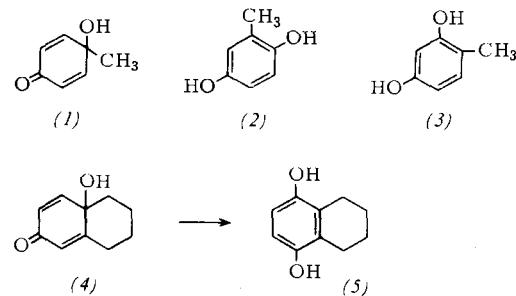
[4] E. Holzer, H.-D. Söling, H.-W. Goedde u. H. Holzer in H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 602.

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 Resorcin (3), während bei der Umlagerung des Methyl- und des Tetrahydropyranol-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).

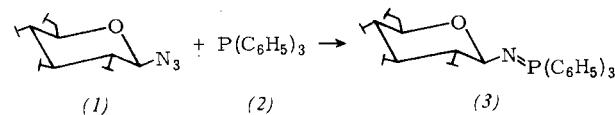
[3] E. Hecker u. E. Meyer, Chem. Ber., im Druck.

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