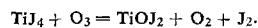


## Neue Synthese für Oxydiodide

K. Dehnicke, Stuttgart

Gasförmiges Ozon reagiert mit in inerten Lösungsmitteln (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) gelösten Metalljodiden bei Raumtemperatur exotherm, z. B.:



Dabei entstehen in guten Ausbeuten die bisher unbekannten Oxydiodide  $\text{TiOJ}_2$  und  $\text{SnOJ}_2$  als röntgenamorphe, sehr hygrokopische braune Festkörper.  $\text{TiOJ}_2$  spaltet bei  $105^\circ\text{C}$  elementares Jod ab und geht in  $\text{TiO}$  über. Die magnetischen Messungen deuten auf Antiferromagnetismus für  $\text{TiO}$  hin.  $\text{SnOJ}_2$  zersetzt sich ab  $110^\circ\text{C}$  unter Dismutierung in  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnJ}_4$ .

Nach den IR-Spektren liegt  $\text{TiOJ}_2$  als polymeres  $[\text{TiO}]^{2+} \cdot 2\text{J}^-$  vor, mit kettenförmiger  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ -Verknüpfung, während  $\text{SnOJ}_2$  Inselstruktur aufweist. Diese Eigenschaften haben nach Zusammensetzung und Aufbau auch die Pyridin-Addukte:  $\text{TiOJ}_2$  bildet mit Pyridin ein Addukt der Zusammensetzung  $\text{TiOJ}_2 \cdot 3\text{Py}$ , das ionisch ist und unter Aufbrechen der  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -Ketten zu komplexen Baugruppen führt:  $[\text{TiO}(\text{Py})_3]^{2+} \cdot 2\text{J}^- \cdot \text{SnOJ}_2$  addiert infolge seiner Inselstruktur ( $\text{KZ} = 3$ ) nur ein Mol Pyridin.

## Neue Erkenntnisse über die Plastein-Reaktion

H. Determann, Frankfurt/Main

Thermodynamische Größen ( $\Delta F^\circ = 3$  bis  $4$  kcal/Mol; Gleichgewichtskonstante  $K \approx 10^{-3}$ ) sprechen dagegen, daß sich – bei Normaldruck und Zimmertemperatur – aus zwei Aminosäuren in meßbarer Menge ein Dipeptid bildet. Für den Zusammentritt von höheren Peptiden sind die thermodynamischen Werte günstiger ( $\Delta F^\circ = 1$  bis  $2$  kcal/Mol;  $K \approx 10^{-1}$  bis  $10^{-2}$ ). Eine Verschiebung der bei der Proteolyse weit auf der Seite der Spaltprodukte liegenden Gleichgewichte Protein  $\rightleftharpoons$  Oligopeptide ist hier durch eine hohe Konzentration an Oligopeptiden und durch Ausfallen des schwer löslichen Reaktionsprodukts möglich. Dies ist der Fall bei der Plastein-Bildung, der durch Pepsin katalysierten Polymerisation von Oligopeptiden. Wir haben in den letzten Jahren an etwa zwanzig synthetischen Substraten über diese seit 80 Jahren mit geringem Erfolg untersuchte Reaktion folgende Erkenntnisse gesammelt: 1. Es handelt sich um eine echte Kondensationsreaktion ohne Kopplung mit energieliefernden Reaktionsschritten. 2. Das „Monomere“ muß wenigstens aus vier Aminosäuren bestehen, 3. eine „mittigute“ Löslichkeit besitzen und 4. am Carboxyl-Ende eine lipophile Aminosäure in der L-Form tragen. 5. Die Natur der amino-endständigen Aminosäure und der pK-Wert der  $\alpha$ -Aminogruppe sind nicht maßgebend. 6. Die Ausbeute hängt stark von der Ausgangskonzentration ab. 7. Das Kondensationsprodukt (Plastein) besteht aus einem sehr schwer löslichen Oligomerengemisch, das durch Zusammentritt von zwei bis zehn Pentapeptiden entstanden ist. Vermutlich beruht die Pepsin-Katalyse auf einer Aktivierung der Carboxylgruppe des „Monomeren“.

## $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch an Cadmiumcarbonat

A. Doiwa (Vortr.) und H. Lommel, Frankfurt/Main

Alkalihalogenid-Zusätze beschleunigen die thermische Zersetzung von Cadmiumcarbonat, ohne das Gleichgewicht zu beeinflussen [17]. Um die Wirkungsweise der Alkalihalogenide näher kennenzulernen, wurde der  $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch an Cadmiumcarbonat in Gegenwart der Alkalihalogenide untersucht. Der indizierte Kohlenstoff lag in großem Überschuß in der Gasphase vor. Die Zunahme der Aktivität im Cadmi-

[17] A. Doiwa u. R. Fischbach, Angew. Chem. 74, 495 (1962).

umcarbonat wurde in bestimmten Zeitabständen gemessen (vgl. Tab. 1). Die Versuche wurden bei  $260$ ,  $300$  und  $340^\circ\text{C}$  und einem  $\text{CO}_2$ -Druck von  $1500$  Torr durchgeführt. Für die Wirksamkeit der Zusätze beim  $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch und bei der Carbonat-Zersetzung gilt die gleiche Reihenfolge.

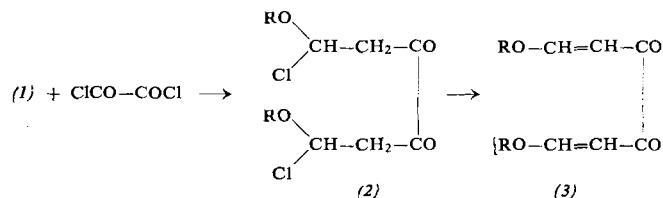
Tabelle 1.  $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch des  $\text{CdCO}_3$  für Natriumhalogenid-Zusätze bei  $300^\circ\text{C}$ .

| Zusatz (Molverhältnis 1:1) | Austausch [%] (0,5 h nach dem Anheizen) |
|----------------------------|---|
| –                          | 1,3                                     |
| NaF                        | 1,6                                     |
| NaCl                       | 3,8                                     |
| NaBr                       | 5,2                                     |
| NaJ                        | 70,0                                    |

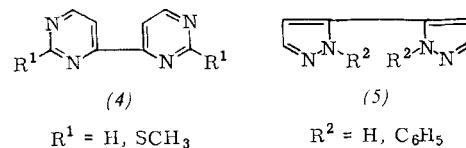
## Additionsverbindungen aus Enoläthern und Oxalylchlorid [18]

F. Effenberger, Stuttgart

Oxalylchlorid bildet mit Enoläthern (1) in absoluten Lösungsmitteln die Additionsverbindungen (2), die mit tert. Aminen unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung in die leuchtend gelben Verbindungen (3) übergehen ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).



Mit (3) lassen sich Heterocyclen darstellen, z. B. (4) und (5).



## Zur Wirkungsweise der Citrat-Synthase

H. Eggerer (Vortr.), U. Remberger und C. Grünewälder, München

Citrat-Synthase [19, 20] katalysiert die reversible Bildung von Citrat und Coenzym A aus Acetyl-Coenzym A und Oxalacetat. Untersuchungen mit Citryl-CoA (1) [21] bewiesen, daß die Katalyse über enzym gebundenes (1) verläuft [22]. Die Citratbildung ist daher nicht eine ketenartige Reaktion [23, 24] von Acetyl-CoA mit Oxalacetat zu Citronensäure- $\beta$ -lacton, sondern eine Aldolkondensation. Das Enzym muß dafür zu-

[18] Über Additionsverbindungen aus Enoläthern und Thionylchlorid s. F. Effenberger u. J. Daub, Angew. Chem. 76, 435 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 373 (1964).

[19] H. Eggerer, U. Remberger u. C. Grünewälder, Biochem. Z., im Druck. Citrat-Synthase ist eine Hydrolase für Malyl-Coenzym A. Abstr. Federat. Europ. biochem. Soc. (London) 1964, S. 34.

[20] S. Ochoa in S. P. Colowick u. N. O. Kaplan: Methods in Enzymology, Academic Press, New York 1955, Bd. 1, S. 658. Nomenklatur nach „Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry“. Pergamon Press, 1961.

[21] H. Eggerer, Liebigs Ann. Chem. 666, 192 (1963).

[22] H. Eggerer u. U. Remberger, Biochem. Z. 337, 202 (1963).

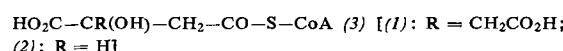
[23] J. W. Cornforth, J. Lipid Res. 1, 1 (1959).

[24] D. Arigoni u. A. Eschenmoser, siehe F. Lynen, J. cellular comparat. Physiol. 54, Suppl. 1, 43 (1959).

mindest drei Schritte katalysieren: 1. Aktivierung des Methyl-Wasserstoffes im Acetyl-CoA (Enolase); 2. Bildung von Citryl-CoA (Ligase); 3. Hydrolyse von Citryl-CoA (Hydro-lase).

Die Synthese von Äpfelsäure aus Acetyl-CoA und Glyoxalat [25] kann gleichfalls als Aldolkondensation betrachtet werden und würde dann über Malyl-CoA (2) verlaufen. (2) und seine Diastereomeren wurden deshalb synthetisiert [26] und ihr Verhalten mit gereinigter Malat-Synthetase [27] geprüft. Die Versuche bestätigten [27], daß (2) von Malat-Synthetase weder hydrolysiert noch zu Acetyl-CoA und Glyoxalat gespalten wird. Eine in zellfreien Extrakten von Hefe und *E. coli* gefundene Malyl-CoA-Hydrolase konnte als Citrat-Synthase identifiziert werden. Danach war es möglich, die Hydrolasefunktion der Citrat-Synthase mit (2) als Substrat zu untersuchen:

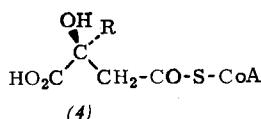
a) Citrat-Synthase hydrolysiert kein gewöhnliches Fettsäure-Acyl-CoA. Da in (2) nur ein Acetatrest von (1) durch H ersetzt ist, dürfte die Gruppierung



Substrat der Hydrolase sein. Einfügen einer Methylen-Gruppe, Ersatz von  $\text{CO}_2\text{H}$  durch  $\text{CH}_3$  oder H in (3) verhindern die Wirkung der Hydrolase. Coenzym A kann nicht durch andere Mercaptane ersetzt werden. Die Ergebnisse deuten auf drei Haftstellen am Enzym, wovon zwei auf den Acyl-Teil und eine auf den CoA-Teil in (3) entfallen.

b) Für die Lyasefunktion, die (1) in Acetyl-CoA und Oxalacetat spaltet, genügen drei Haftstellen nicht. Die Aldolspaltung erfolgt weder an (2) noch an  $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -methyl-glutaryl-CoA, die zwei verschiedene in (1) mögliche Bindungen an drei Haftstellen eingehen könnten. Da (2) vom Enzym hydrolysiert wird, dürfte das aktive Zentrum der Lyase von dem der Hydrolase verschieden sein. Die Ergebnisse deuten auf vier Haftstellen zwischen Enzym und Substrat.

c) Citrat-Synthase hydrolysiert das (*S*)-Diastereomere (2) vollständig, das Diastereomerengemisch (2) zur Hälfte, das (*R*)-Diastereomere (2) nicht. Die räumliche Orientierung der funktionellen Gruppen von (1) und (2) am Enzym muß



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

gleich sein. Die absolute Konfiguration von biologisch aktivem (1) ist deshalb (*S*)-Citrlyl-CoA (4). Sie stimmt mit der absoluten Konfiguration biologisch gebildeter Citronensäure überein, die kürzlich unabhängig von unseren Versuchen bestimmt wurde [28].

#### Die 1,4(N,O)-Cycloaddition der Azodicarbon-säureester

*E. Fahr* (Vortr.), *K. H. Keil*, *F. Scheckenbach* und *A. Jung*, Würzburg

Die bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit Azodicarbon-säureestern entstehenden Oxdiazoline (1) ließen vermuten, daß die Azodicarbon-säureester nicht nur zu den bekannten 1,2(N,N)-Additionen, sondern auch zu 1,4(N,O)-

[25] *D. T. O. Wong* u. *S. J. Ajl*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 3230 (1956).

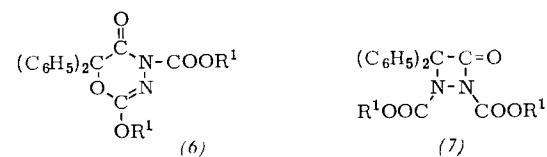
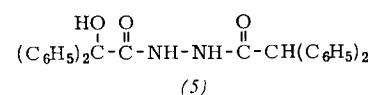
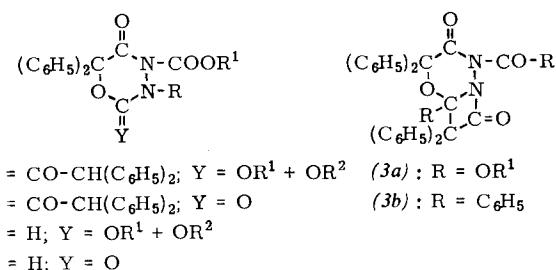
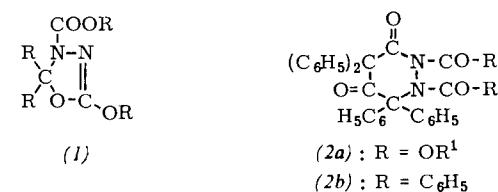
[26] *H. Eggerer* u. *C. Grünwälter*, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[27] *G. H. Dixon*, *H. L. Kornberg* u. *P. Lund*, *Biochim. biophysica Acta* 41, 217 (1960).

[28] *K. R. Hanson* u. *I. A. Rose*, *Proc. nat. Acad. Sci.* 50, 981 (1963).

Cycloadditionen fähig sind. Wir fanden diese Annahme bei der Umsetzung von Diphenylketen mit Azodicarbon-säureestern bestätigt, die zu einem 2:1- und einem 1:1-Addukt führt.

Für das 2:1-Addukt war von *Ingold* und *Weaver* [29] sowie *Horner* und *Spetschka* [30] Struktur (2a) diskutiert worden. Auf folgendem Wege konnten wir zeigen, daß dem 2:1-Addukt die Struktur des bisher unbekannten, durch 1,4(N,O)-Cycloaddition des Azodicarbon-säureesters entstehenden bicyclischen Azetidinon-Systems (3a) zukommt: (3a) gibt mit Alkoholen ( $\text{R}^2\text{OH}$ ) (4a), mit verdünnten Säuren (4b). (4a) liefert mit verdünnten Säuren (4b), mit Alkalien (4c), das mit verdünnten Säuren in (4d) übergeht. (4d) führt mit Diphenylessigsäurechlorid zu (4b), mit Alkalien zu Benzilsäure;



(4b) liefert mit Alkalien (5). Beim Erwärmen spaltet (3a) irreversibel Diphenylketen ab und geht in das 1:1-Addukt über, dem, wie sich IR-spektroskopisch zeigt, jedoch nicht Struktur (6), sondern vermutlich die Diazetidinon-Struktur (7) zuordnen ist. Mit Säuren gibt das 1:1-Addukt Verbindung (4d). Analog zu (3a) kommt dem 2:1-Addukt aus Diphenylketen und Azobenzoyl ( $\text{Fp}$  161 °C) nicht Struktur (2b) [30], sondern (3b) zu. Beim Abbau von (3b) erhält man u. a. (5).

#### Darstellung und Eigenschaften von Oxothiopolyporphaten

*H. Falius*, Braunschweig

Die Reaktion von Alkaliphosphiten, -pyrophosphiten und -hypophosphiten mit Schwefel führt zur Bildung von Oxothiopolyporphaten im Gemisch mit anderen Phosphaten. Aus diesen Gemischen ließen sich zwei bisher unbekannte Oxothiophosphate, nämlich das Ammonium-monothiopyrophosphat,  $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , und das Natrium-mon-

[29] *C. K. Ingold* u. *S. D. Weaver*, *J. chem. Soc. (London)* 127, 378 (1925).

[30] *L. Horner* u. *E. Spetschka*, *Chem. Ber.* 89, 2765 (1956).