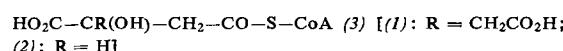


mindest drei Schritte katalysieren: 1. Aktivierung des Methyl-Wasserstoffes im Acetyl-CoA (Enolase); 2. Bildung von Citryl-CoA (Ligase); 3. Hydrolyse von Citryl-CoA (Hydro-lase).

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:

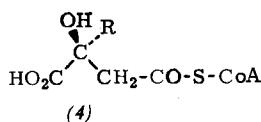
- Citrat-Synthase hydrolysiert kein gewöhnliches Fettsäure-Acyl-CoA. Da in (2) nur ein Acetatrest von (1) durch H ersetzt ist, dürfte die Gruppierung



Substrat der Hydrolase sein. Einfügen einer Methylen-Gruppe, Ersatz von CO_2H durch 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 β -Hydroxy- β -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): R = $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
(2): R = 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).

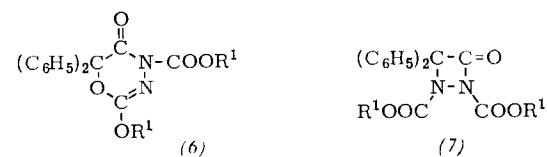
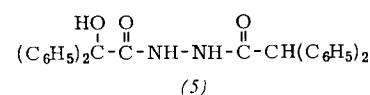
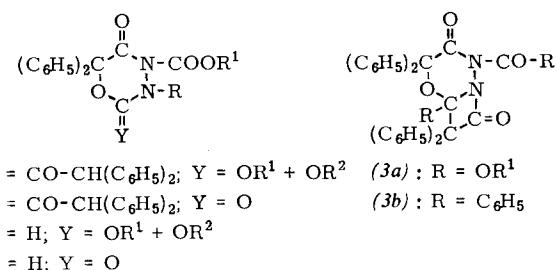
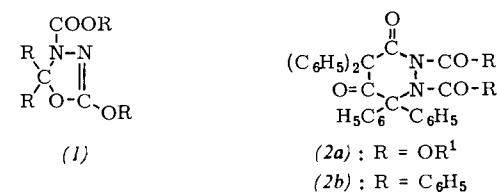
[26] H. Eggerer u. C. Grünwälter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[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-säure-estern 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 Spietschka [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 (R^2OH) (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 (Fp 161 °C) nicht Struktur (2b) [30], sondern (3b) zu. Beim Abbau von (3b) erhält man u. a. (5).

Darstellung und Eigenschaften von Oxothiopolyporphosphanen

H. Falius, Braunschweig

Die Reaktion von Alkaliphosphiten, -pyrophosphiten und -hypophosphiten mit Schwefel führt zur Bildung von Oxothiopolyporphosphanen im Gemisch mit anderen Phosphaten. Aus diesen Gemischen ließen sich zwei bisher unbekannte Oxothiophosphat, 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. Spietschka, Chem. Ber. 89, 2765 (1956).