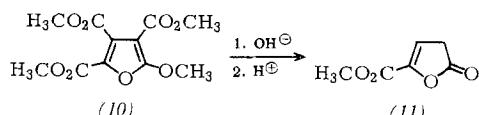


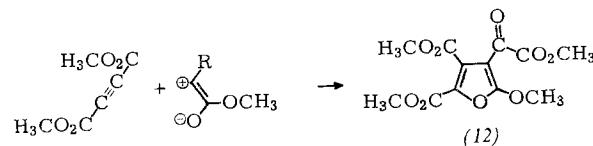
und (9), deren Strukturen durch IR-, UV-, NMR-Spektren, sowie Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung belegt werden.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert im Bombenrohr bei 150 bis 180 °C in Gegenwart eines Kupferkatalysators und Sauerstoff in 30-proz. Ausbeute zum Furanderivat



(10), dessen Struktur durch UV-, IR- und NMR-Daten sowie durch das Massenspektrum und die Umwandlung in das Enol-lacton (11) belegt wird. Neben (10) entsteht Kohlenmonoxid, und die Reaktion läuft nur in Gegenwart von Sauerstoff ab.

Diese Ergebnisse sind mit einem kürzlich vorgeschlagenen Bildungsmechanismus^[1] nicht vereinbar. Von uns wird eine Bildung über den α -Ketoester^[12], der durch Cycloaddition und Oxidation gebildet werden könnte, diskutiert. Absang-



$$R = -CO-CO_2CH_3; -\ddot{C}-CO_2CH_3 + O$$

reaktionen mit Tolan einerseits und mit Schwefel andererseits stützen diese Vorstellung. Offen bleibt noch die Reihenfolge der beiden Schritte, Cycloaddition und Oxidation.

[VB 999]

[1] C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Danieli u. E. Wenkert, Tetrahedron Letters 1965, 1185

[VB 2]

Die Biosynthese von Methionin bei Bakterien

L. Jaenicke, Köln

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 14. Juni 1966

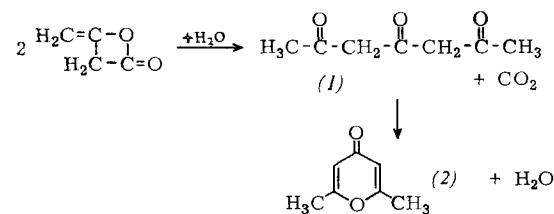
Bei der Biosynthese von Methionin treffen Tetrahydrofolsäure und Vitamin B₁₂ in einer Reaktion zusammen. Der zentrale Schritt ist die Kondensation von Homocystein mit einer an Folat gebundenen Methylgruppe. Diese stammt aus dem Einkohlenstoff-Reservoir der Zelle und wird über 10-Formyl- und 5,10-Methylen-tetrahydrofolsäure zu 5-Methyl-tetrahydrofolsäure umgewandelt.

Die Methionin-Synthetase wurde aus *S. faecalis* auf das 800-fache angereichert und ist nach den üblichen Kriterien homogen (Partikelgewicht 135000). Sie enthält 1 Mol eines Corrin-Derivates, das aber nicht die Wuchsstoff-Eigenschaften kompletter Vitamin B₁₂-Verbindungen besitzt. Nach Spektrum und Verhalten ähnelt es vielmehr einem Cobyrnsäure-Derivat.

Die Gesamtreaktion braucht reduzierendes Milieu, das durch eine FAD-enthaltende Reduktase (die ebenfalls bis zur Homogenität gereinigt wurde) eingestellt wird, aber weder ATP noch Metallionen. Ein weiterer essentieller Faktor ist S-Adenosylmethionin. Dessen Methylgruppe findet sich aber nicht im entstehenden Methionin, sondern in der Synthetase, die dadurch aktiviert wird. 5-Methyl-tetrahydrofolsäure gibt dagegen seine Methylgruppe an Homocystein ab. Diese Ergebnisse schließen einen Reaktionsverlauf aus, in dem das Cobalamin-Derivat durch ATP zum Coenzym umgewandelt und dessen Desoxyadenosylrest durch die Methylgruppe ersetzt wird, die dann übertragen wird. Vielmehr findet man bei Modellversuchen mit Cobinamid und 5-Methyl-tetrahydrofolsäure spektrale Veränderungen, die auf die Bildung eines Komplexes hinweisen, in dem das Folsäure-Derivat die im kompletten Cofaktor vom Dimethylbenzimidazol-Anteil belegte Position einnimmt. Dadurch könnte die tertiäre Methylgruppe für die Übertragung hinreichend labilisiert werden.

RUNDSCHAU

Eine neue Reaktion von Diketen mit Wasser beschreiben *E. Marcus, J. K. Chan und C. B. Strow*. Sie liefert in Gegenwart von tertiärem Amin als Katalysator als Hauptprodukte Heptan-2,4,6-trion (1), 2,6-Dimethyl-4-H-pyran-4-on (2) und CO_2 . Zur Erzielung guter Ausbeuten an (1) und (2) sind auf 1 Mol Wasser 2 Mol Diketen anzuwenden. Das Verhältnis (1):(2) schwankt je nach Reaktionsbedingungen von 3:1 bis 2:3. Unter optimalen Bedingungen, mit 1,4-Diazabicyclo-



[2.2.2]octan als Katalysator, beträgt die gemeinsame Ausbeute 78 %. / Amer. chem. Soc. 151. Meeting 1966, Abstr. K 80 / -Ma. [Rd 493]

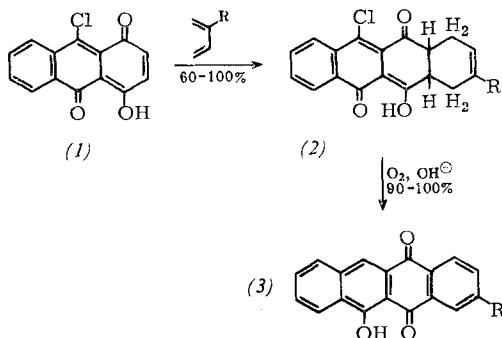
Xenondichlorid, XeCl_2 , erhielt *H. Meinert* durch Hochfrequenzanregung (25 MHz, 150–350 mA) eines Gemisches von Xenon, Fluor und Silicium- oder Kohlenstofftetrachlorid (1:1:1 v/v) bei einem Druck von ca. 10 mm Xe. Die Kristalle lassen sich durch Umsublimieren unter vermindertem Druck reinigen. Sie zersetzen sich bei 80 °C oder im Hochvakuum. Die Bildung verläuft vermutlich über XeF_2 , das mit SiCl_4 oder CCl_4 oder deren Radikalen sein Fluor gegen Chlor austauscht. /Z. Chem. 6, 71 (1966) / -Ma. [Rd 498]

Den Metall/Halogen-Austausch zwischen Aryl-Metall- und Aryl-Halogen-Verbindungen untersuchten *H. J. S. Winkler* und *H. Winkler*. Die Liganden im System



werden in Äther bei Raumtemperatur mit gut messbarer Geschwindigkeit ausgetauscht. Zur Analyse wurde der Ansatz mit Trimethylsilyl-chlorid versetzt, wobei Aryl-lithium rasch und quantitativ Aryl-trimethyl-silan bildet. Durch quantitative gaschromatographische Analyse ließ sich der Austausch verfolgen. Die Gleichgewichtskonstanten sind vom Medium, von Salzzusätzen und der Temperatur weitgehend unabhängig, nicht aber die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. In Tetrahydrofuran ist der Austausch 100- bis 1000-mal schneller als in Äther. „Salzfrees Phenyl-lithium“ (aus $(C_6H_5)_2Hg + Li$) reagiert rascher als „salzhaltiges“ (aus $C_6H_5Br + Li$). Im Gleichgewicht bevorzugt Lithium den Aryl-Liganden mit elektronenanziehenden Gruppen. Aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten und den bekannten Substituenteneffekten σ ergab sich die Reaktionskonstante zu $\rho = 5,5$. Die Reaktion zwischen Phenyl-lithium und substituiertem Brombenzol wird durch elektronenanziehende Substituenten im Bromid beschleunigt ($\rho = 4,0$). Obwohl die exakte Deutung des Prozesses durch die Aggregation der Aryl-Lithium-Verbindungen erschwert ist, darf man folgern, daß sich die Arylbromide wie Bromonium-Säuren verhalten und daß die Gleichgewichtskonstanten als Maß für die Stabilitäten der substituierten Phenyl-Anionen dienen können. / J. Amer. chem. Soc. 88, 964, 969 (1966) / -Eb. [Rd 500]

Eine neue dreistufige Synthese substituierter Naphthacen-Chinone beschreibt *R. Winkler*. 1,4-Dihydroxyanthrachinon-Derivate werden mit SOCl_2 in Derivate des dienophilen 9-Chlor-4-hydroxy-1,10-anthrachinons (1) übergeführt, die unter relativ milden Bedingungen 1,3-Diene, z.B. Butadien, Isopren, Chloropren, 2,3-Dihalogenbutadiene, 2,3-Dialkylbutadiene, 1-Acetoxybutadiene und 1-Dimethylaminobutadien, zu linearen Diels-Alder-Monoaddukten wie (2) anla-

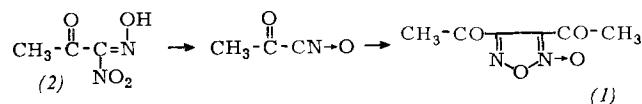


gern. Diese werden in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Luft zu Hydroxynaphthacen-chinonen (3) dehydriert. Die Ausbeuten sind meist sehr hoch, die Verbindungen sehr rein. / *Chimia* 20, 122 (1966) / -Ma. [Rd 496]

Die Synthese von Tetramethylammonium-tetranitratoborat, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] [\text{B}(\text{NO}_3)_4]$, gelang *C. R. Guibert* und *M. D. Marshall*. Sie vermischten Tetramethylammonium-tetrachloroborat bei -78°C mit flüssigem Distickstofftetroxid

($\text{N}_2\text{O}_4 : \text{BCl}_4 > 8:1$) und ließen die Temperatur in 2 Std. auf 0°C steigen. Nach Entfernen des überschüssigen N_2O_4 und des entstandenen NOCl bei Zimmertemperatur blieb ein weißer Rückstand übrig, aus dem das Tetranitratoborat mit NH_3 extrahiert werden konnte. Die Struktur wurde u.a. durch IR- und ^{11}B -NMR-Spektrum gesichert. Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur stabil, wird von kaltem Wasser weder gelöst noch hydrolysiert, löst sich aber z.B. in Methanol, Acetonitril und Dimethylformamid. In Aceton wurde nahezu vollständige Dissoziation in zwei Ionen nachgewiesen. / *J. Amer. chem. Soc.* 88, 190 (1966) / -Kr. [Rd 482]

Furazan-N-oxide (Furoxane) synthetisierte *L. I. Peterson* durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Methylketone mit Distickstofftetroxid. Aceton gibt bei 0 bis 5°C mit wasserfreiem N_2O_4 eine instabile Verbindung, die sich beim Versuch, sie zu destillieren, explosionsartig zersetzt, aber beim Erhitzen auf 50°C unter langsamer Zersetzung (NO-Entwicklung) Diacetyl-furoxan (1) liefert, gelbe Flüssigkeit, $K_p = 100^\circ\text{C}/1$ Torr (Ausbeute 93%). Die Reaktion verläuft vermutlich über die labile Zwischenstufe (2), die



durch thermische Spaltung und Dimerisierung in (1) übergeht. Acetophenon und Pinakolin ließen sich in gleicher Weise zu den Furoxanderivaten umsetzen. / *Tetrahedron Letters* 1966, 1727 / -Ma. [Rd 497]

LITERATUR

Stoffwechsel der Galaktose und ihrer Derivate. Aus der Reihe „Biochemie und Klinik“. Von *W. Fischer* u. *H. Weinland*. Herausgegeben von *G. Weitzel* u. *N. Zöllner*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965. 1. Aufl., XI, 270 S., 51 Abb., 82 Tab., kart. DM 59.-.

Wer es bislang noch nicht wußte, wird sich bei der Lektüre dieses Buches davon überzeugen, daß Galaktose zu den meistverbreiteten Komponenten der lebenden Systeme gehört. Sie ist Bestandteil der Oligosaccharide, welche in hoher Konzentration im pflanzlichen Siebröhrensaft vorkommen und dem Transport des Assimilationsproduktes aus den Blättern in die nicht assimilierenden Teile der Pflanze dienen; sie kennzeichnet die Struktur der Zellwände und Membranen unterschiedlichster Organismen; sie trägt wesentlich zum Aufbau von Cerebrosiden und Gangliosiden bei und macht in Gestalt der Galaktolipide einen erheblichen Anteil der Lipoidfraktion der grünen Blätter aus; auf die nahezu einzigartige Rolle, welche dieser Zucker als Bestandteil der Lactose als Kohlenhydrat der Milch von Säugetieren spielt, braucht nur hingewiesen zu werden. Die eminente Bedeutung zeigt sich auch in der Dynamik des Auf- und Abbaus der Verbindungen, welche Galaktose enthalten. Nach der Infusion in den Blutkreislauf wird sie von allen Monosacchariden bei weitem am schnellsten resorbiert, und als Bestandteil der Lipoidfraktion von Grünalgen gehört sie zu der Fraktion, welche am schnellsten und intensivsten Radioaktivität aus $^{14}\text{CO}_2$ durch Photosynthese aufnimmt. Die große Bedeutung des Galaktosestoffwechsels für den Menschen ergibt sich aus den katastrophalen Folgen, welche ein erblicher Defekt in der speziellen, der Galaktoseverwertung dienenden Enzymausrüstung für den Säugling haben kann (Galaktosämie).

Alle diese und noch viele andere Aspekte des Stoffwechsels der Galaktose und der Verbindungen, welche sie enthalten, werden im vorliegenden Buch sorgfältig und umfassend referiert und diskutiert. Das Literaturregister umfaßt über 3000 Zitate, die teilweise bis 1965 reichen. Die Publikation

kann also von jedem, der auf diesem Gebiet arbeitet oder arbeiten möchte, nur wärmstens begrüßt werden, weil sie ihm viel Literaturarbeit erspart. Insbesondere ist sie auch eine Fundgrube für schwerzugängliche, nahezu vergessene alte Literatur.

Wenn man den Referenten fragte, was sein Traumbuch über Galaktose von dem vorliegenden unterschiede, so wäre Folgendes anzumerken: 1. Es würde nicht die linearen Projektionen als Strukturformeln der Zucker benutzen, weil sie keinerlei Aussagekraft für die Reaktivität aufweisen. 2. Es würde ein Kapitel über Nachweis und Bestimmung von Galaktose, Galaktosederivaten und galaktoseumsetzenden Enzymen enthalten. Für Galaktose selbst findet sich zwar ein zweizeiliger, kleingedruckter Hinweis, daß es eine enzymatische Bestimmungsmethode gibt, aber die papier- oder gaschromatographische Analyse wird ebensowenig erwähnt wie das Vorgehen im klinischen Laboratorium, wenn es sich um die Diagnose einer Galaktosämie handelt oder um die Analyse der Galaktosebelastung. 3. Das Traumbuch würde gerade durch die stärkere Betonung des analytischen Aspektes manche Feststellung der zitierten Literatur weniger ernst nehmen. Beispielsweise hängt es von der Bestimmungsmethode ab, ob freie Galaktose im Blut bei fehlender exogener Zufuhr „völlig fehlt“. Der unter „Vorkommen von Lactose in Pflanzen“ erwähnte hohe Gehalt in Pollen von *Forsythia* hat sich als unzutreffend herausgestellt (Chem. Ber. 93, 1009 (1960)), die Unspaltbarkeit O-methylierter Galaktoside durch Galaktosidase hängt von der Natur des Aglykons ab. Die Tabelle, welche die Beschleunigung der Mutarotation durch Mutarotasen enthält, ist ohne Angabe der Testbedingungen und Enzymmengen zwecklos. Für die Acceptorspezifität bei Transferreaktionen lassen sich wohl einige Regeln festlegen, und im Rahmen der Induktion des Lac-Operons von *E. coli* zeichnet sich ein biologischer Sinn der Umgalaktosidierung Lactose \rightarrow Allolactose – zumindest für das Colibakterium – ab.