

gruppen substituierte Phosphabenzole sind jetzt also unbeschränkt zugänglich.

#### Arbeitsvorschrift: 2-Methyl-4,6-diphenyl-phosphorin

Die Suspension von 2,1 g (6,3 mmol) 2-Methyl-4,6-diphenylpyrylium-fluoroborat in 50 ml n-Butanol und 2,6 g (16 mmol) Phosphoniumjodid werden 24 Std. auf 110–120 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird in Benzol aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und erneut eingengt. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äthanol in der Kälte. Umkristallisation aus wenig Äthanol ergibt farblose Kristalle vom Fp = 79–81 °C (Ausb. 945 mg).

Eingegangen am 1. September 1967 [Z 593]

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl, cand. chem. F. Lieb und cand. chem. A. Merz  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

[2] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458 (1967).

[3] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F.W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[4] F. Arndt, E. Scholz u. P. Nachtwey, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1903 (1924).

[5] S. A. Buckler u. M. Epstein, Tetrahedron 18, 1211, 1231 (1962).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Struktur und Wirkungsweise von Aldolasen

Von B. L. Horecker [\*]

Fruktosediphosphat-Aldolase aus Kaninchenmuskel hat ein Molekulargewicht von 160000 und scheint aus vier Untereinheiten gleichen Molekulargewichts nach dem α<sub>2</sub>β<sub>2</sub>-Typ aufgebaut zu sein. Die Funktion der verschiedenen Untereinheiten ist noch nicht bekannt. Das aktive Zentrum des Enzyms enthält einen aktiven Lysinrest, der mit dem Substrat Dihydroxyacetonphosphat eine Schiffbase bildet. Reduktion dieses Zwischenproduktes mit NaBH<sub>4</sub> ermöglicht eine Markierung des aktiven Zentrums. Ein Peptid, das dieses Zentrum enthält, konnte isoliert werden. Es hat stark hydrophoben Charakter. Das entsprechende Peptid aus Kaninchenleber-Aldolase hat eine ähnliche Primärstruktur mit mehreren analogen Aminosäure-Substitutionen, was einen genetisch unabhängigen Ursprung der beiden Enzyme dokumentiert.

Untersuchungen mit Reagentien zur spezifischen Umwandlung einzelner Aminosäuren ließen neben dem aktiven Lysin weitere essentielle Aminosäuren erkennen.

N-Äthylmaleinimid reagiert mit Sulfhydrylgruppen. Durch die Anwesenheit von Substrat wird diese Reaktion und damit die Inaktivierung des Enzyms verhindert. Eine Oxidation der Sulfhydrylgruppen zu Disulfiden wird durch o-Phenanthrolin bewirkt. Da auch diese Reaktion durch Substrat verhindert wird, müssen die Sulfhydrylgruppen im aktiven Zentrum liegen. Durch Umsetzung mit Acetylimidazol wurden essentielle Tyrosinreste und durch Photooxidation essentielle Histidinreste nachgewiesen. Die durch Acetylierung oder Photooxidation modifizierte Aldolase ähnelt in ihren Eigenschaften der Transaldolase und bewirkt wie diese nicht den Protonenaustausch zwischen Wasser und Substrat; durch die Anwesenheit von Aldehyden wird die modifizierte Aldolase aktiviert.

Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen werden für die Reaktion der Aldolase folgende Schritte diskutiert: 1. Bildung einer Schiffbase. 2. Reaktion der 6-Phosphatgruppe des Fruktosediphosphats mit einer positiv geladenen Gruppe im aktiven Zentrum, wobei eine negativ geladene Gruppe frei wird, die ein Proton von der OH-Gruppe an C-4 übernimmt und damit die Aldolspaltung einleitet. 3. Das entstehende Schiffbasen-Carbanion reagiert über Histidinreste mit einem Proton des Wassers.

Die Aldolspaltung von Fruktose-6-phosphat mit Transaldolase wird durch einen Histidinrest im aktiven Zentrum bewirkt. Dieser Rest behält das Proton so lange wie die Schiffbasenstruktur intakt ist.

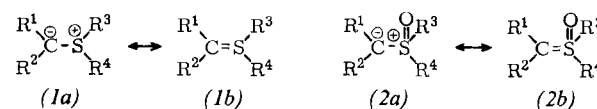
[\*] Prof. Dr. B. L. Horecker  
Albert Einstein College of Medicine  
1300 Morris Park Avenue, Bronx, N.Y. 10461 (USA)

[Molekularbiologisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, am 29. Mai 1967 in Göttingen]  
[VB 88]

### Chemie der Schwefelylide

Von A. Hochrainer [\*]

Einzelne Schwefelylide sind schon seit langer Zeit bekannt, erst in den letzten Jahren begann man sich jedoch intensiver mit ihrer Chemie zu beschäftigen<sup>[1,2]</sup>. Man unterscheidet Sulfoniumylide (1) und Oxosulfoniumylide (2):



Die Darstellung der Schwefelylide gelingt

1. aus dem entsprechenden Sulfoniumsalz mit einer Base,
2. durch direkte Kondensation CH-acider Verbindungen mit Sulfoxiden (nur bei sehr stark CH-aciden Verbindungen, ergibt durch Elektronendelokalisation am Carbanion des Schwefelylids besonders stabile Ylide),
3. durch Umwandlung eines bereits vorhandenen Ylids (besonders durch Substitution eines oder beider Wasserstoffe am Carbanion [R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in (1) oder (2)]) und
4. durch einige spezielle Verfahren, die zum Teil verallgemeinerungsfähig erscheinen, z.B. die Reaktion von Diazoverbindungen mit Thioäthern (zu Sulfoniumyliden) und mit Sulfoxiden (zu Oxosulfoniumyliden)<sup>[3]</sup>.

Viele Schwefelylide sind nur begrenzt haltbar; je nach Konstitution des Ylids können verschiedene Umlagerungs- oder Zerfallsreaktionen auftreten:

1. Hofmann-Eliminierung (entweder als normale *trans*-Eliminierung oder als α,β-Eliminierung)
2. Stevens-Umlagerung
3. Sommelet-Umlagerung
4. Zerfall in Sulfid oder Sulfoxid und Carben, wobei letzteres dimerisieren, polymerisieren oder andere Moleküle angreifen kann.

[\*] Dr. A. Hochrainer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 38

[1] A. Hochrainer, Österr. Chem.-Ztg. 67, 297 (1966).

[2] A. Wm. Johnson: Ylide Chemistry (Organic Chemistry, Vol. 7). Academic Press, New York, London 1966.

[3] J. Diekmann, J. org. Chemistry 30, 2272 (1965).

Man kann diese Reaktionen vermeiden, indem man starke Elektronenakzeptoren am Carbanion des Ylids anbringt (wodurch allerdings auch die Reaktionsfähigkeit vermindert wird) oder indem man den Ylid-Schwefel nur durch Phenyl- oder Methylgruppen substituiert.

Die Reaktion der Schwefelylide mit Acylierungsmitteln führt zu neuen Yliden [wenn  $R^1$  oder  $R^2$  in (1) oder (2) = H], mit Nitrosoverbindungen zu Nitronen<sup>[4]</sup>, mit Schiffsbasen zu Aziridinen<sup>[5]</sup> und Folgeprodukten<sup>[6]</sup>, mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Oxoverbindungen und Nitrilen zu Cyclopropan-derivaten und mit Oxoverbindungen zu Oxiranen<sup>[1,2]</sup>, im Gegensatz zu den Phosphoryliden, die bei der analogen Wittig-Reaktion Olefine liefern.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal, am 5. Juli 1967] [VB 98]

[4] A. Wm. Johnson, J. org. Chemistry 28, 252 (1963).

[5] H. König, H. Metzger u. K. Seelert, Chem. Ber. 98, 3724 (1965).

[6] K. W. Ratts u. A. N. Yao, J. org. Chemistry 31, 1689 (1966).

## Über Entmischungserscheinungen bei Hochpolymeren und ihre Bedeutung in der Technik

Von H. Gerrens<sup>[\*]</sup>

Zwischen zwei Polymeren ist Unverträglichkeit die Regel, Verträglichkeit die Ausnahme. In der chemischen Technik der Hochpolymeren werden Entmischungserscheinungen teils vermieden, teils bewußt ausgenutzt. Die Fällungspolymerisation beginnt mit einer homogenen Ausgangsmischung, aus der das Polymere im Verlauf der Polymerisation ausfällt. Die Ausfällung wird entweder durch Zusatz eines

[\*] Dr. H. Gerrens

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.,  
Ammoniaklaboratorium  
67 Ludwigshafen

Fällungsmittels zum Monomeren (Beispiel: Copolymerisation Styrol/Acrylnitril) erreicht oder dadurch, daß das Polymere im Monomeren unlöslich ist (Beispiel: Substanzpolymerisation von Vinylchlorid).

Bei diskontinuierlichen Copolymerisationen hat nur bei azeotropen Mischungen<sup>[1]</sup> das Copolymerisat die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsmonomerenmischung. Bei allen anderen Mischungen verschiebt sich die Zusammensetzung des Copolymeren während des Umsatzes und es bilden sich chemisch inhomogene Copolymerisate, die zur Entmischung neigen. Azeotrope Mischungen aus mehr als zwei Monomeren sind sehr selten, neuerdings wurden aber auch solche mit 3, 4 und 5 Monomeren gefunden.

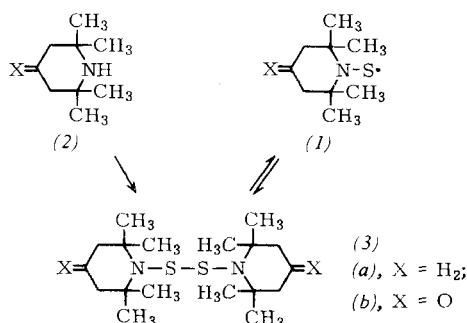
Blockcopolymerisate entmischen gelegentlich zu geordneten Strukturen, einige zeigen schon im sichtbaren Licht Bragg-Reflexe. Block- und Pfropfcopolymerisate machen die entsprechenden Homopolymerisate oft besser „verträglich“, was im wesentlichen auf einer feinen Verteilung der beiden Phasen ineinander beruht. Die Copolymeren wirken quasi als Emulgatoren einer polymeren Öl-in-Öl-Emulsion. Als derartige Emulsionen sind praktisch alle schlagfesten Polystyrole und ABS-Polymerisate aufzufassen, die aus einer weichen Kautschuk- und einer harten Polystyrol- bzw. Polystyrol/acrylnitril-Phase bestehen. Für die Eigenschaften schlagfester Massen ist entscheidend, welche der beiden Komponenten die kohärente Phase der Emulsion bildet. Bei der üblichen Herstellung z.B. von schlagfestem Polystyrol durch Polymerisation von Styrol in Gegenwart von im Styrol gelöstem Polybutadien bildet zunächst das Polybutadien die kohärente Phase. Bei fortschreitendem Umsatz nimmt das Volumen der Polystyrolphase immer mehr zu, es erfolgt ein Phasenumschlag, und danach besteht die kohärente Phase aus Polystyrol.

[GDCh-Ortsverband Freiburg, am 9. Juni 1967] [VB 92]

[1] Ein Monomergemisch heißt azeotrop, wenn das daraus entstehende Copolymerisat während des gesamten Umsatzes die gleiche Zusammensetzung hat wie die Monomerenmischung.

## RUNDSCHAU

2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-thiyl (1a), ein neues stabiles Radikal, synthetisierten J. E. Bennett, H. Sieper und P. Tavs. Reaktion der Piperidine (2a) und (2b) mit  $SCl_2$  in DMF bei  $-40^\circ C$  gab Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)disulfid (3a)



(66 %) bzw. Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidino)disulfid (3b) (81 %). Beim Erhitzen der Disulfide in Substanz oder in Lösung auf  $90-200^\circ C$  konnte ein ESR-Spektrum mit drei Linien beobachtet werden, das die homolytische Spaltung an der S-S-Bindung in die Radikale 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-thiyl (1a) bzw. 2,2,6,6-Tetramethyl-4-oxo-piperidino-thiyl (1b) anzeigte. / Tetrahedron 23, 1697 (1967) / -Ma.

[Rd 702]

Eine neue Dehydrierungsreaktion mit Azodicarbonsäure-diäthylester beschrieben F. Yoneda, K. Suzuki und Y. Nitta. Der Ester reagiert mit prim. oder sek. Alkoholen selektiv zu Aldehyden bzw. Ketonen. Die Reaktion wird im Dunkeln in 1-3 Tagen bei Raumtemperatur in Alkohol durchgeführt. Man kann auch die Ausgangsprodukte in wasserfreiem Benzol 0,5-10 Std. unter Rückfluß kochen. Azodicarbonsäure-diäthylester wird bei der Reaktion zu Hydrazodicarbonsäure-diäthylester hydriert. Die Ausbeuten liegen meist bei 60 bis 80 %. Weiterhin werden Thiole, *p*-Anisidin und Hydrazobenzol zu Disulfiden, 4,4'-Azodianisol bzw. Azobenzol dehydriert. Der Vorteil dieser Dehydrierung liegt in ihren milden Bedingungen und der Tatsache, daß nach der Dehydrierung kein Sauerstoff vorhanden ist, der eine weitere Oxidation bewirken könnte. / J. org. Chemistry 32, 727 (1967) / -WG.

[Rd 712]

Die Darstellung neuer Oxo-cyclohexadiencarbonsäureamide (5) beschreiben H. A. Stansbury und R. F. Cantrell. 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol (1) reagiert mit KOH und Phosgen nicht zum Chlorameisensäureester (2), sondern bildet in einer neuartigen Reaktion über das entsprechende Kaliumphenolat ein Keton (3), das nun mit Phosgen zum 3,5-Di-*t*-butyl-1-methyl-4-oxo-2,5-cyclohexadiencarbonsäurechlorid (4) weiterreagiert.

(4) wird mit Methyl- bzw. Dimethylamin zum kristallinen Amid (5a) (Fp =  $98-99^\circ C$ ) bzw. (5b) (Fp =  $84-86^\circ C$ ) kondensiert, das in hoher Reinheit anfällt. Bezogen auf das ein-