

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]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Struktur und Wirkungsweise von Aldolasen

Von B. L. Horecker<sup>[\*]</sup>

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)

[\*] 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. dtsch. chem. Ges. 57, 1903 (1924).

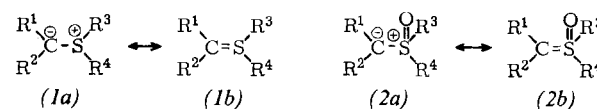
[5] S. A. Buckler u. M. Epstein, Tetrahedron 18, 1211, 1231 (1962).

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

### Chemie der Schwefelylide

Von A. Hochrainer<sup>[\*]</sup>

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).