

Dieser könnte aus einem *trans*-Staudinger-Addukt z. B. durch Rotation um die N_γ - N_δ -Bindung und anschließenden konrotatorischen Ringschluß entstehen.

Eingegangen am 19. Juni 1968 [Z 813]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. M. Schnöller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] VII. Mitteilung über Untersuchungen an der P=N-Doppelbindung. -- VI. Mitteilung: W. Wiegräbe u. H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

[1] H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta 2, 635 (1919).

[2] L. Horner u. A. Groß, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1955).

[3] J. E. Leffler u. R. D. Temple, J. Amer. chem. Soc. 89, 5235 (1967).

[4] H. Bock u. W. Wiegräbe, Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963); Chem. Ber. 101, 1414 (1968).

[5] K. Clusius u. H. Schumacher, Helv. chim. Acta 41, 2255 (1958).

[6] H. Bock u. M. Schnöller, Chem. Ber., im Druck.

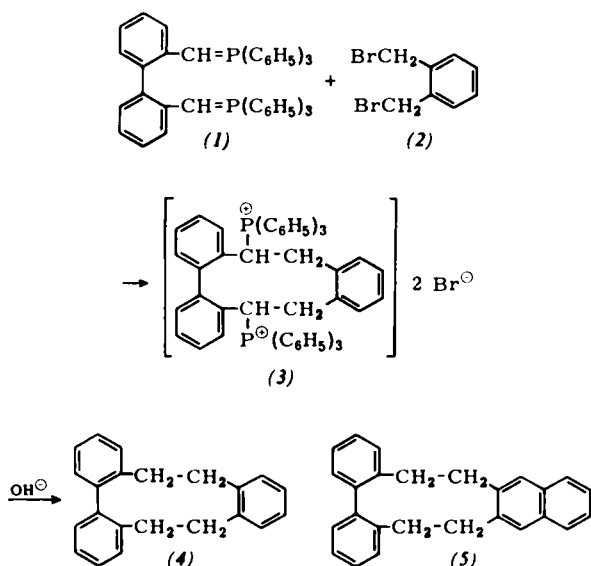
[7] Die Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten sind bei (1) durch absorbierte Restluft in der Zersetzungs- und Meßapparatur bedingt. (2) wurde unter Argon zersetzt.

Eine neue Synthese für Benzocycloalkene

Von H. J. Bestmann und D. Ruppert^(*)

Die Umsetzung von Bis-alkyldienphosphoranen mit Bis(halogenmethyl)-Verbindungen eröffnet neue Möglichkeiten zum Aufbau cyclischer Verbindungen. Besonders eignet sich dieses Prinzip zur Synthese von Benzocycloalkenen.

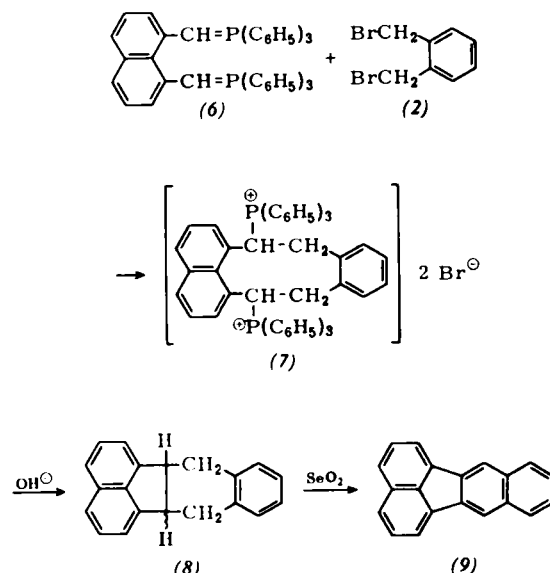
Bei der Reaktion des Bisylides (1)⁽¹⁾ mit *o*-Xylylendibromid (2) entsteht das Bisphosphoniumsalz (3), das bei der alkalischen Hydrolyse neben Triphenylphosphinoxid in 44% Ausbeute [bezogen auf (1)] das 9,10,15,16-Tetrahydro-tribenzo[*a,c,g*]cyclodecen (4) (Fp = 95 °C) ergibt⁽²⁾.



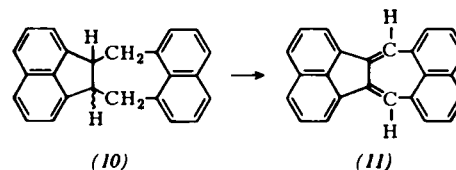
Analog erhält man aus (1) und 2,3-Bis(brommethyl)naphthalin ein Bisphosphoniumsalz, das bei der alkalischen Hydrolyse das 9,10,15,16-Tetrahydro-dibenzo[*a,c*]naphtho[2,3-*g*]cyclodecen (5) liefert (Ausbeute 36%, Fp = 135 °C, NMR: aromatische Protonen 2,35–3,15 τ (m) (14 H), $-\text{CH}_2-$ 7,18 τ (breites s) (8 H), Massenspektrum: $M^+ = 334$, UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Heptan}}$ = 234, 265, 274, 284, 322 nm).

Aus (1) und 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl resultiert über das Bisphosphoniumsalz und dessen anschließende Verseifung in 50% Ausbeute das von Wittig⁽³⁾ auf anderem Wege dargestellte 9,10,19,20-Tetrahydro-tetrabenzo[*a,c,g,i*]cyclododecen vom Fp = 261 °C, das sich beim Erhitzen in die beschriebene Form⁽³⁾ vom Fp = 266 °C umwandelt.

Das Bisylid (6)⁽¹⁾ reagiert mit (2) zum Bisphosphoniumsalz (7), dessen alkalische Hydrolyse von einer transannularen Reaktion begleitet ist. Unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Triphenylphosphin erhält man in 44% Ausbeute 6b,7,12,12a-Tetrahydro-benzo[*k*]fluoranthren (8) vom Fp = 158 °C⁽⁴⁾, das sich mit SeO_2 zum bekannten Benzo[*k*]fluoranthren (9) (Fp = 218 °C)⁽⁵⁾ dehydrieren läßt.



Die analoge Reaktion von (6) mit 1,8-Bis(brommethyl)naphthalin führt zu einem Bisphosphoniumsalz, dessen ebenfalls unter transannularer Reaktion verlaufende alkalische Hydrolyse 6b,7,14,14a-Tetrahydro-dinaphtho[1,8a, 8-a,b,1,8a,8-f,g]azulen (10) ergibt (Ausbeute 10%, Fp = 276 °C, NMR: (akkumuliertes Spektrum): aromatische Protonen 2,4–3,1 τ (m), aliphatische Protonen 5,65–7,1 (m), 8,55 (m), UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ = 302, 307, 316, 321 nm, Massenspektrum: $M^+ = 306$). Die Dehydrierung von (10) mit Dicyan-dichlorchinon liefert das tiefrote Dinaphthoazulen (11) (Fp = 295 °C, NMR (in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$): aromatische Protonen 2,0–3,3 τ (m), $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 5,2 τ (s); UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ = 273, 281, 300 (Schulter), 394, 416, 442, 470, 516, 550 nm; Massenspektrum: $M^+ = 302$).



Arbeitsvorschrift für (4):

Zur Suspension von (1) in Benzol gibt man die äquimolare Menge (2), gelöst in Benzol. Nach 10 Std. wird das ausgefallene Salz (3) abfiltriert und aus Chloroform mit Essigester umgefällt. Anschließend kocht man das Salz (3) 2 Std. in 100 ml 10-proz. Natronlauge und extrahiert mit Benzol. Der nach dem Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird mit 100 ml Petroläther durchgeschüttelt und das ungelöste Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Den Rückstand des Petrolätherextraktes chromatographiert man an Aluminium-

oxid (neutral, Aktivitätsstufe II). Durch Eluieren mit Benzol gewinnt man (4), das aus Äthanol umkristallisiert wird und sich im Vakuum sublimieren läßt. Ausbeute 44 %, $F_p = 95^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 21. Juni 1968 [Z 814]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. D. Ruppert
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner u. O. Kratzer, Chem. Ber. 99, 2848 (1966).

[2] Die Substanz ist in allen spektroskopischen Daten identisch mit der kürzlich von K. Grohmann und F. Sondheimer (J. Amer. chem. Soc. 89, 7119 (1967)) beschriebenen Verbindung (4).

[3] G. Wittig, G. Koenig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 593, 127 (1955).

[4] Die Substanz ist in allen spektroskopischen Daten identisch mit der kürzlich von R. H. Mitchell und F. Sondheimer (Tetrahedron Letters 1968, 2873) auf anderem Wege synthetisierten Verbindung (8).

[5] M. Orchin u. L. Reggel, J. Amer. chem. Soc. 69, 505 (1947); 73, 436 (1951).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Zur Struktur der Glutaminsäure-Dehydrogenase aus Rinderleber

Von H. Sund[*]

Durch Messung der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Proteinkonzentration (25 $\mu\text{g/ml}$ bis 8 mg/ml) und durch den Vergleich mit berechneten Kurven konnte nachgewiesen werden, daß sich das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht zwischen den Untereinheiten der Glutaminsäure-Dehydrogenase (Molekulargewicht 270000) und dem Octameren stufenweise einstellt^[1]. Aus der Abhängigkeit der Röntgenkleinwinkelstreuung von der Proteinkonzentration (1 bis 33 mg/ml) folgt, daß der Streumassenradius ($R_q = 30,3 \text{ \AA}$), die Massenbelegung pro 1 \AA Länge ($M/1 \text{ \AA} = 2340$) und die Querschnittsform der Glutaminsäure-Dehydrogenase unabhängig von der Proteinkonzentration sind. Der Vergleich mit berechneten Streukurven ergibt, daß der Querschnitt entweder kreisförmig (Durchmesser = 86 \AA) oder elliptisch mit einem Achsenverhältnis von 0,8:1 (Achsenlänge 76 bzw. 95 \AA) ist, die Länge des assoziierten Moleküls wurde zu 800 bis 900 \AA bestimmt. Am besten läßt sich die Gestalt des Moleküls aufgrund dieser Messungen als Zylinder beschreiben. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der durch eine Querspaltung erfolgenden Dissoziation der Querschnitt nicht verändert wird und daß Glutaminsäure-Dehydrogenase offenbar sehr locker gebaut ist und Hohlräume besitzt. Das folgt unter anderem aus der Massenbelegung und dem in den Streukurven enthaltenen Nebenmaximum^[2].

[Kolloquium im Max-Planck-Institut
für Experimentelle Medizin, Göttingen,
am 2. Februar 1968]

[*] Prof. Dr. H. Sund
Universität Konstanz, Fachbereich Biologie
775 Konstanz, Postfach 733

[1] Versuche mit W. Burchard.

[2] Versuche mit M. Herbst und I. Pilz.

[VB 157]

Zur Biochemie des Fructose-Stoffwechsels

Von W. Lamprecht[*]

Beim Fructose-Stoffwechsel, der vom normalen Glucose-Abbau verschieden ist, ergeben sich spezielle Probleme. Fructose kann im Säugetierorganismus nur in Leber, Niere und in der Dünndarmmucosa abgebaut werden; diese Organe haben dafür eine spezielle Enzymausrüstung. Durch das Enzym KETOHEXOKINASE wird Fructose zu Fructose-1-phosphat phosphoryliert. Dabei ist die Kapazität der Leber für Fructose ungefähr doppelt so hoch wie für Glucose. Fructose-1-phosphat wird durch die Aldolase der Leber, die sich in ihrer Spezifität von der des Muskels unterscheidet, zu Dihydroxyacetonphosphat und D-Glycerinaldehyd abgebaut. Dihydroxyacetonphosphat ist ein Intermediärprodukt der

Glykolyse. D-Glycerinaldehyd ist potentieller Reaktionspartner von vier verschiedenen, miteinander konkurrierenden Enzymen:

1. Triosekinase; sie phosphoryliert D-Glycerinaldehyd zu D-Glycerinaldehyd-3-phosphat.

2. und 3. Zwei Alkohol-Dehydrogenasen, NADH- bzw. NADPH-abhängig, welche D-Glycerinaldehyd zu Glycerin reduzieren; Glycerin wird von Glycerinkinase zu L-Glycerin-3-phosphat (einem Intermediärprodukt der Glykolyse) phosphoryliert. Diese reduktive Umsetzung ist aufgrund der großen Michaelis-Konstanten der NADH-spezifischen Alkohol-Dehydrogenase und der kleinen Aktivität der NADPH-spezifischen Alkohol-Dehydrogenase in der Leber nicht möglich. Isotopenversuche bestätigen diese Aussage.

4. Aldehyd-Dehydrogenase, die D-Glycerinaldehyd NAD^+ -abhängig zu D-Glycerinsäure oxidiert. Durch diesen enzymatischen Schritt kann die eine „Hälfte des Fructose-Moleküls“ die insulin gesteuerte Regulation der Glykolyse auf der Stufe der Glycerinaldehydphosphat-Dehydrogenase umgehen.

D-Glycerinsäure wird zu 2-Phosphoglycerinsäure – ebenfalls einem Intermediärprodukt der Glykolyse – phosphoryliert. D-Glycerat-Dehydrogenase dehydriert D-Glycerinsäure zu Hydroxybrenztraubensäure, die durch Transaminierungsreaktionen die im Stoffwechsel wichtige Aminosäure Serin liefert.

D-Glycerat-Dehydrogenase ist konfigurationsspezifisch; nur D-Glycerat wird umgesetzt. Zusammen mit Lactat-Dehydrogenase, welche neben L-Lactat auch L-Glycerat dehydriert, katalysiert D-Glycerat-Dehydrogenase einen Konfigurationswechsel von L- nach D-Glycerat oder umgekehrt.

Coenzyme für D-Glycerat-Dehydrogenase sind NAD^+ oder NADP^+ . Dem Enzym D-Glycerat-Dehydrogenase kommt deshalb die Funktion einer Transhydrogenase $\text{NADH} \rightleftharpoons \text{NADPH}$ zu.

[GDCh-Ortsverband Hannover,
am 16. Mai 1968]

[VB 160]

[*] Prof. Dr. W. Lamprecht
Institut für Klinische Biochemie und
Physiologische Chemie der Medizinischen Hochschule
3 Hannover, Osterfeldstraße 5

Strukturen von Verbindungen von Elementen in Valenzzuständen mit $4s^2$ - und $5s^2$ -Elektronenkonfiguration

Von S. E. Rasmussen[*]

In Übereinstimmung mit der Einzelelektronenapproximation existiert eine Anzahl von Elementen in einem Valenzzustand, in dem die äußeren Elektronen die Konfiguration $4s^2$ oder $5s^2$ haben.

[Ar] $3d^{10}4s^2$: Zn^0 , Ga^I , Ge^{II} , As^{III} , Se^{IV} , Br^V , Kr^{VI}

[Kr] $4d^{10}5s^2$: Cd^0 , In^I , Sn^{II} , Sb^{III} , Te^{IV} , Jv^V , Xe^{VI}