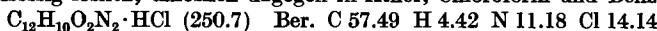


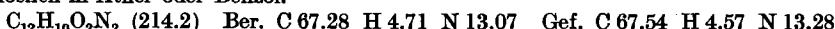
Beschreibung der Versuche

Hydrochlorid des Lactons der 4-Methyl-7-oxymethyl-3,5-diaza-1,2-benzo-cycloheptatrien-(1,4,6)-carbonsäure-(6) (entspr. II): 1 g α -Imino- β -[2-acetamino-phenyl]- γ -butyrolacton (I)⁶) wird in 10 ccm 2*n*HCl aufgeschlämmt. Die Verbindung geht rasch in Lösung, wobei sie sich gelb färbt. Nach kurzer Zeit kristallisieren zinnoberrote Nadelchen aus. Die Substanz ist hygroskopisch, in Alkoholen sowie in Eisessig löslich, unlöslich dagegen in Äther, Chloroform und Benzol.

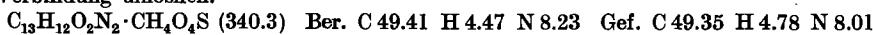


Gef. C 57.42 H 5.00 N 11.20 Cl 14.07

Freie Base (II): Man verreibt 1 g des Hydrochlorids mit 10 ccm 2*n*NaOH in der Kälte in einem Mörser, wobei sich die Verbindung violettrot färbt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei man purpurne Nadeln vom Schmp. 198° erhält. Sie sind löslich in Alkoholen, Aceton oder Chloroform, unlöslich in Äther oder Benzol.



Methylsulfat der methylierten Verbindung II: 100 mg der roten Farbbase werden mit 3 ccm Dimethylsulfat versetzt und etwas erwärmt. Es bilden sich orangegelbe Kristalle, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 223° schmelzen. In Benzol ist die Verbindung unlöslich.



Die entsprechende Base ist ebenfalls tiefrot.

283. Theodor Wieland und Friedrich Jaenicke: Der Mechanismus der oxydo-reduktiven Aminierung von α -Ketoaldehyden

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. September 1955)

Bei der Bildung von α -Aminosäuren aus α -Ketoaldehyden + NH₃, in Gegenwart von Mercaptanen wird aus tritiumhaltigem Wasser kein isotoper Wasserstoff eingebaut und damit einer der in der vorherigen Mitteilung diskutierten Reaktionsmechanismen, Verschiebung eines Hydridions, als der richtige erkannt.

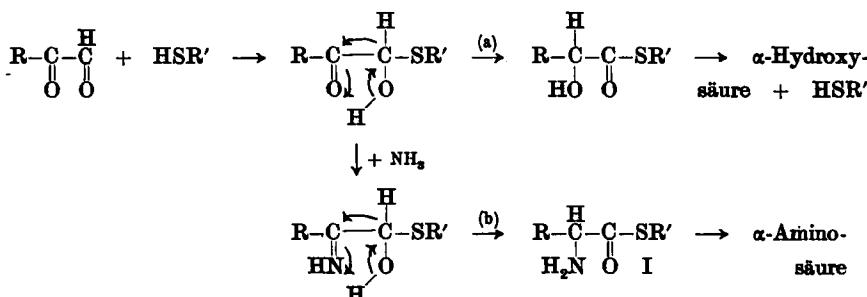
Vor mehr als einem Jahr haben wir über unseren Befund berichtet, daß Mercaptane in der Lage sind, im Methylglyoxal eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung in nahezu neutraler Lösung und bei Zimmertemperatur zu bewirken, wobei in Anwesenheit von Ammoniumsalzen nicht, wie bei der Glyoxalasereaktion, die α -Hydroxysäure, sondern die α -Aminosäure (Alanin) als Produkt der Reaktion entsteht¹). Die Formulierung des Verlaufs über ein Halbmercaptal, das sich zu einer S-Aminoacylverbindung umlagert, ist schon damals gegeben worden, weitere Untersuchungen zum Ausbau der Beobachtung wurden gleichzeitig angekündigt. Es gelang uns bald darauf, diese Reaktion auf weitere Glyoxale auszudehnen und das intermediäre Auftreten eines Acylmercaptans (I) papierelektrophoretisch und durch seine Umsetzung mit Methanol zum Methylester zu beweisen²). Lediglich über die Art der Ver-

¹⁾ Th. Wieland, G. Pfleiderer u. J. Franz, Angew. Chem. 66, 297 [1954].

²⁾ Th. Wieland, J. Franz u. G. Pfleiderer, Chem. Ber. 88, 641 [1955], ausgegeben am 9. 5. 1955.

schiebung des Wasserstoffs, ob als Proton oder als Hydridion, war noch zu entscheiden, was wir durch Arbeiten in D-haltigem Wasser und Prüfung auf etwa erfolgten D-Einbau in Aussicht stellten.

Da wir im Frankfurter Institut auf die Messung radioaktiver, nicht aber stabiler Isotopen eingerichtet sind, haben wir die noch ausstehende Frage im Anschluß an unsere letzte Arbeit unter Verwendung des radioaktiven Wasserstoffisotops Tritium beantwortet. Wir fanden, daß weder das aus Phenylglyoxal + NH₃ und Thioglykolat entstandene Phenylglycin noch das aus Methylglyoxal gleichermaßen erhaltene Alanin aus Ansätzen in T-haltigem Wasser fest eingebautes Tritium enthielten. Die Prüfung hierauf wurde unter Verwendung kleinster Mengen durch papierelektrophoretische Analyse und Ausmessung der Radioaktivität längs der Pherogramme vorgenommen. Daraus folgt, daß der l. c.²⁾ als Mechanismus D, b diskutierte einer intramolekularen Hydridverschiebung (b) der zutreffende ist.



In der Zwischenzeit hat V. Franzen³⁾ die beschriebene Mercaptanwirkung nochmals entdeckt*) und unter Weglassung des Ammoniaks die zu erwarten den α -Hydroxysäuren aus α -Ketoaldehyden erhalten können. Bei diesem analogen Vorgang wurde zur Klärung des Mechanismus gleichfalls von der Isotopmarkierung Gebrauch gemacht, wobei sich ergab, daß ebenfalls eine Hydridverschiebung stattfindet (a), da auch hierbei kein Deuterium ins Reaktionsprodukt eingebaut wurde.

Auf die biochemische Parallele, die bei dieser Reaktion offensichtlich vorhanden ist, haben wir in unserer letzten Abhandlung ebenfalls hingewiesen. Die Beteiligung von SH-Gruppen bei enzymatischen Aldehyd-Dehydrierungen⁴⁾ rückt nun unserem Verständnis näher, nachdem sich herausgestellt hat, daß der C-gebundene Wasserstoff einer Semimercaptalgruppe die Bereitschaft hat, sich als Hydridion abzulösen, um im beschriebenen Fall auf die unmittelbar benachbarte ungesättigte Acceptorgruppe, bei externer Dehydrierung auf die Wirkgruppe des in Nachbarschaft fixierten Pyridinnucleotids überzugehen.

³⁾ Chem. Ber. 88, 1361 [1955].

⁴⁾ Die am 25. 5. 1955 eingegangene Arbeit enthält keinen Hinweis auf unsere vorher publizierten Befunde.

⁴⁾ E. Racker u. I. Krimsky, J. biol. Chemistry 198, 731 [1952].

Beschreibung der Versuche

Darstellung von *C*-Phenyl-glycin aus Phenylglyoxal in Tritiumoxyd enthaltendem Wasser: 100 mg Phenylglyoxal-hydrat, hergestellt durch Oxydation von Acetophenon mit Selendioxyd⁵⁾, wurden unter Zusatz von 0.5 ccm Pyridin in 1 ccm Wasser der Aktivität 9 mC heiß gelöst. Nach Hinzufügen von 100 mg Thioglykolsäure und 150 mg Ammoniumacetat blieb die Lösung 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Um das aktive Lösungsmittel zu entfernen und das labil eingebaute Tritium auszutauschen, wurde zweimal im Exsiccator über Natriumhydroxyd eingedampft und jeweils mit 1 ccm Eisessig-Wasser (1:1) heiß aufgenommen.

Zur Untersuchung der Aktivität des gebildeten *C*-Phenyl-glycins wurde die Lösung der Papierelektrophorese bei 80 V/cm im sauren Puffer (p_H 1.9) für 1 Stde. unterworfen. Im Methangaszähler zeigte die Bande des *C*-Phenyl-glycins auf dem Pherogramm keine Aktivität. Bei stabilem Tritium-Einbau hätte die mindestens 50 γ Substanz enthaltende Bande eine Aktivität von etwa 10^8 Imp./Min. zeigen müssen.

Darstellung von Alanin aus Methylglyoxal in Tritiumoxyd enthaltendem Wasser: 100 mg Methylglyoxal, hergestellt durch Oxydation von Aceton mit Selen-dioxyd²⁾, wurden in 1 ccm Wasser der Aktivität 9 mC gelöst und zur Depolymerisation 3 Min. gekocht. Weiterhin wurde verfahren wie bei der Herstellung des *C*-Phenyl-glycins.

Die Alaninbande auf dem Pherogramm zeigte auch hier im Methangaszähler keine Aktivität, während bei stabilem Tritium-Einbau die wie beim *C*-Phenyl-glycin mindestens 50 γ Substanz enthaltende Bande ebenso etwa 10^8 Imp./Min. hätte ergeben müssen.

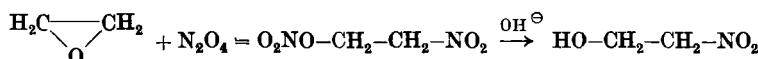
Um ganz sicher zu sein, daß nicht Alanin, welches am α -C-Atom T enthält, unter den Bedingungen unserer Analyse dieses gegen H austauscht, haben wir ein solches Präparat durch enzymatische Umaminierung von Brenztraubensäure mit Glutaminsäure in T-haltigem Wasser dargestellt. Ein auf diese Weise gewonnenes Alanin, das unter den obigen Meßbedingungen eine Aktivität von 350 Imp./Min. hatte, erwies sich als völlig stabil.

284. Gerd Rossmy: Die Reaktion von Äthylenoxyd mit Distickstoff-tetroxyd

[Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 26. September 1955)

Die Reaktion von N_2O_4 mit Äthylenoxyd in Chloroform-Lösung führt nicht, wie bisher angenommen, zur Bildung von 2-Nitro-äthanol-nitrat. Vielmehr entsteht in der Hauptsache Glykolnitrit-nitrat, das sich zu Glykol-mononitrat verseifen läßt. Auch Diäthylenglykol-mononitrat ließ sich im Reaktionsprodukt nach der Verseifung nachweisen.

Unter den Synthesen des 2-Nitro-äthanols schien sich die von G. Darzens mitgeteilte Methode¹⁾ durch bequeme Handlichkeit und gute Ausbeuten besonders für die Darstellung im Laboratorium zu empfehlen. Hierbei wird Distickstofftetroxyd in Chloroformlösung an Äthylenoxyd angelagert. Die Reaktion führt nach den Angaben des Autors zunächst zur Bildung von 2-Nitro-äthanolnitrat, das dann durch Natriumcarbonatlösung zum 2-Nitro-äthanol verseift wird.



⁵⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 509 [1948].

¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 1148 [1949].