

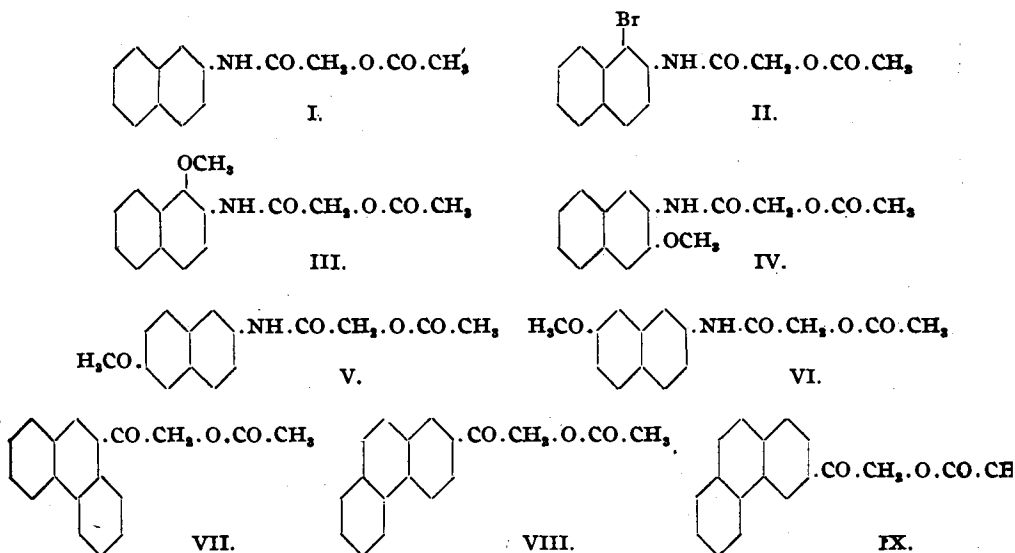
241. Wolfgang Langenbeck und Kurt Hölscher: Über organische Katalysatoren, XIX. Mittell.¹⁾: Esterase-Modelle IV (zugleich Bemerkung zu einer Arbeit von C. N. Ionescu und I. Cotani).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 13. Juni 1938.)

In einer früheren Arbeit²⁾ haben wir eine Anzahl von Estern der Essigsäure auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit in homogener Lösung bei pH 8.5 geprüft. Es konnte damals gezeigt werden, daß Benzoylcarbinolacetat 270-mal³⁾, Naphthoylcarbinolacetat 360-mal³⁾ so rasch verseift wird wie Buttersäuremethylester. Wir haben nun folgende Verbindungen in der gleichen Weise geprüft:

Acetylglykolsäure-naphthylamid-(2) (I), Acetylglykolsäure-[1-brom-naphthylamid-(2)] (II), Acetylglykolsäure-[1-methoxy-naphthylamid-(2)] (III), Acetylglykolsäure-[3-methoxy-naphthylamid-(2)] (IV), Acetylglykolsäure-[6-methoxy-naphthylamid-(2)] (V), Acetylglykolsäure-[7-methoxy-naphthylamid-(2)] (VI), Phenanthroyl-(9)-carbinolacetat (VII), Phenanthroyl-(2)-carbinolacetat (VIII), Phenanthroyl-(3)-carbinolacetat (IX).



Die Phenanthroylcarbinolester wurden z. Tl. aus den entsprechenden Säurechloriden über die Diazomethylketone erhalten⁴⁾.

¹⁾ XVIII. Mittell.: X. Congresso Internazionale di Chimica, Rom 1938 (im Druck).

²⁾ W. Langenbeck u. F. Baehren, B. **69**, 514 [1936].

³⁾ Bei W. Langenbeck u. F. Baehren, a. a. O. S. 515, ist versehentlich nur die 200- bzw. 270-fache Verseifungsgeschwindigkeit angegeben worden.

⁴⁾ Die Darstellung von Diazomethylketonen aus Säurechloriden und Diazomethan wurde von F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale (B. **60**, 1364 [1927]) entdeckt. Ihre Umsetzung mit organischen Säuren wurde von O. Diels u. K. Pflaumer (B. **48**, 225 [1915]), ferner von W. Bradley, R. Robinson u. G. Schwarzenbach (Journ. chem. Soc. London **1930**, 793) beschrieben.

Die Messung ergab, daß auch die Ester der Glykolsäurenaphthylamide sehr rasch verseift werden. Am wenigsten reaktionsfähig war das 3-Methoxy-Derivat (IV), dagegen war die Verseifungsgeschwindigkeit beim 7-Methoxy-Derivat deutlich größer als beim Grundkörper (vergl. die Tafel). Erheblicher waren die Unterschiede bei den Estern der verschiedenen Phenanthroylcarbinole. Hier erwies sich das Phenanthroyl-(3)-carbinolacetat (IX) als der reaktionsfähigste Ester. Er wurde etwa 700-mal so rasch verseift wie Buttersäuremethylester.

Wir haben die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester seinerzeit gemessen, um zu beweisen, daß die katalytische Wirkung der entsprechenden Alkohole bei der Verseifung von Buttersäuremethylester durch eine Umesterung des Substrats mit dem Katalysator zu erklären ist. Dadurch, daß die angenommenen Zwischenstoffe sich als hochaktiv erwiesen, ist ihre Bedeutung für den Ablauf der Katalyse zumindest sehr wahrscheinlich gemacht.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung haben C. N. Ionescu und I. Cotani⁵⁾ die katalytische Wirkung des Benzoylcarbinols überhaupt bestritten. Andere Katalysatoren haben sie nicht untersucht. Sie geben an, genau nach unserer Meßmethode gearbeitet und dabei zwischen den einzelnen Messungen starke Unterschiede gefunden zu haben. Was zunächst unsere Meßmethode betrifft, so haben wir sie, wie früher beschrieben⁶⁾, soweit verbessert, daß wir keine erheblichen Schwankungen in den Ergebnissen mehr erhalten haben. Das Verfahren gestattet es, den p_H -Wert praktisch konstant zu halten, weil man beliebig kleine Bruchteile eines Tropfens von der Titrierlauge zu der Reaktionsmischung geben kann. Bei genügender Durchmischung tritt eine lokale Übersättigung an Lauge nur für Bruchteile einer Sekunde auf. Möglicherweise haben Ionescu und Cotani dies nicht genau beachtet. Bei größeren Flüssigkeitsmengen ist eine gute Durchmischung natürlich noch schwieriger durchzuführen. Da das Lösungsgleichgewicht zwischen der wäßrigen und der Ester-Phase dauernd eingestellt bleiben muß, hat man auf diesen Punkt besonderen Wert zu legen. Benzoylcarbinol ist zwar einer der schwächsten Katalysatoren, hat aber unter unseren Bedingungen stets eine deutliche Wirkung ergeben.

Die einwandfrei nachgewiesene, auch in dieser Arbeit wieder bestätigte Tatsache, daß die Ester der Acylcarbinole und Glykolsäurearylamide sehr leicht verseifbar sind, zeigt, daß auch unsere Versuche zur katalytischen Esterverseifung nicht gegenstandslos sind. Diese Katalyse ist allerdings noch unvollkommen, weil die Umesterung nur in der Esterphase genügend rasch vor sich geht⁷⁾. Wir sind deshalb damit beschäftigt, die Esterasemodelle weiter zu verbessern. Insbesondere suchen wir nach Alkoholen, welche sich besonders leicht umestern⁸⁾. Mit solchen Stoffen wird sich vielleicht der erste Teilvorgang der Katalyse so beschleunigen lassen, daß man auch in homogener Lösung arbeiten kann.

⁵⁾ B. **71**, 1367 [1938].

⁶⁾ W. Langenbeck u. F. Baehren, a. a. O. S. 518.

⁷⁾ Neben der hohen Esterkonzentration spielt möglicherweise die Bildung kleiner Mengen von Alkoholaten in der Ester-Phase für den Ablauf der Umesterung eine Rolle.

⁸⁾ vergl. auch F. Adickes, F. Pleßmann u. P. Schmidt, B. **70**, 2123 [1937].

Beschreibung der Versuche.

Acetylglykolsäureanilid⁹⁾: 1 g Glykolsäureanilid wurde auf dem Wasserbade mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. erwärmt. Bei Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung schieden sich nach einiger Zeit weiße Krystallnadeln aus. Sie wurden abfiltriert und aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Zarte, seidenglanzende Nadeln. Schmp. 90°. Ausb. 0.4 g.

Acetylglykolsäure-naphthylamid-(2): 1 g Glykolsäure-naphthylamid-(2) wurde in analoger Weise umgesetzt und gereinigt. Weiße Prismen. Schmp. 128°. Ausb. 0.4 g.

5.20 mg Sbst.: 0.270 ccm N₂ (24°, 753 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. N 5.76. Gef. N 5.91.

N-Acetyl-naphthylamin-(2)¹⁰⁾: Dargestellt durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf β-Naphthylamin.

1-Brom-naphthylamin-(2)¹¹⁾: *N*-Acetyl-naphthylamin-(2) wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Brom behandelt und das entstandene 1-Brom-*N*-acetyl-naphthylamin-(2) mit Salzsäure zum 1-Brom-naphthylamin-(2)-chlorhydrat hydrolysiert, das nach dem Versetzen mit Natronlauge die freie Base lieferte.

Acetylglykolsäure-[1-brom-naphthylamid-(2)]: 8 g 1-Brom-naphthylamin-(2), gelöst in absol. Benzol, wurden mit einer Benzol-Lösung von 4.9 g Acetylglykolsäurechlorid versetzt. Es schied sich das salzsaure Brom-amin ab. Das salzsaure Salz wurde abfiltriert. Beim Erkalten der Benzol-Lösung schieden sich gelbe Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol mit Tierkohle weiße Nadeln bildeten. Schmp. 133°. Ausb. quantitativ.

4.30 mg Sbst.: 0.172 ccm N₂ (20°, 750 mm).

C₁₄H₁₂O₃NBr. Ber. N₂ 4.35. Gef. N₂ 4.60.

179.4 mg Sbst.: 105.9 mg AgBr.

Ber. Br₂ 25.12. Gef. Br₂ 24.84.

β-Naphthochinon¹²⁾: Dieses stellten K. Lagodzinski und D. Hardine aus β-Naphthol über Nitroso-naphthol, Amino-naphthol und Oxydation des letztgenannten mit Kaliumbichromat dar.

β-Naphthochinon-phenylhydrazon¹³⁾ wurde nach der Vorschrift von Th. Zincke und H. Bindewald dargestellt.

1-Methoxy-naphthochinon-(2)-phenylhydrazon¹⁴⁾ wurde durch Einwirkung von Diazomethan¹⁵⁾ auf das noch alkoholfuchte β-Naphthochinon-phenylhydrazon erhalten.

1-Methoxy-naphthylamin-(2)¹⁶⁾ wurde dargestellt durch Reduktion des 1-Methoxy-naphthochinon-(2)-phenylhydrazons mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung und Trennung der bei der Reduktion wahrscheinlich entstehenden Base C₁₆H₁₄N₂.

⁹⁾ R. Anschütz u. W. Bertram, B. **37**, 3975 [1904].

¹⁰⁾ A. Kaufmann, B. **42**, 3482 [1909].

¹¹⁾ G. T. Morgan, Journ. chem. Soc. London **77**, 819 [1900].

¹²⁾ K. Lagodzinski u. D. Hardine, B. **27**, 3076 [1894].

¹³⁾ Th. Zincke u. H. Bindewald, B. **17**, 3026 [1884].

¹⁴⁾ R. Kuhn u. F. Bär, A. **516**, 149 [1935].

¹⁵⁾ F. Arndt u. I. Amende, Ztschr. angew. Chem. **43**, 444 [1930].

¹⁶⁾ E. Noeltgen, E. Grandmougin u. H. Freimann, B. **42**, 1384 [1909].

Acetylglykolsäure-[1-methoxy-naphthylamid-(2)]: 0.6 g rohes 1-Methoxy-naphthylamin-(2) wurden in absol. Benzol gelöst und eine Lösung von 0.2 g Acetylglykolsäurechlorid im gleichen Lösungsmittel auf einmal zugegeben. Sofort nach Zugabe fiel das fleischfarbene salzsaure Amin aus. Das Gemisch wurde mehrere Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abfiltrieren des salzsaurenamins wurde das Benzol abdestilliert. Es blieb ein schweres bräunliches Öl zurück, aus dem sich bei einigem Kratzen mit dem Glasstab eine rotbraune schmutzige Masse abschied. Sie wurde von dem anhaftenden Öl auf einem Tonteller abgepreßt, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren und Erkalten wurde die Lösung vorsichtig bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Es krystallisierten rötlich gefärbte Kryställchen aus. Die Reinigungsmethode wurde mehrmals wiederholt. Schmp. 125°, Ausb. 0.1 g.

3.74 mg Sbst.: 0.163 ccm N₂ (20°, 763 mm).

C₁₆H₁₆O₄N. Ber. N 5.13. Gef. N 5.10.

3-Methoxy-naphthoesäure-(2)¹⁷) wurde dargestellt durch Methylierung von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit Dimethylsulfat,

3-Methoxy-naphthoesäurechlorid-(2)¹⁸) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die freie Säure,

3-Methoxy-naphthoesäureamid-(2)¹⁹) aus dem Säurechlorid mit Ammoniumcarbonat,

3-Methoxy-naphthylamin-(2)²⁰) aus dem Säureamid mittels Hofmannschen Abbaus.

Acetylglykolsäure-[3-methoxy-naphthylamid-(2)]: 7 g in wasserfreiem Benzol gelöstes 3-Methoxy-naphthylamin-(2) wurden mit einer Lösung von 2.7 g Acetylglykolsäurechlorid in absol. Benzol versetzt und mehrere Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abfiltrieren vom salzsauren Salz des Methoxynaphthylamins wurde die rotbraune Benzol-Lösung eingengt. Es fielen hellbraune Krystalle aus, die nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in reinem Zustande perlmutterglänzende Blättchen bildeten. Ausb. fast quantitativ. Schmp. 134°.

3.66 mg Sbst.: 0.157 ccm N₂ (22°, 761 mm).

C₁₆H₁₆O₄N. Ber. N 5.13. Gef. N 4.97.

6-Methoxy-naphthol-(2)²¹): Erhalten durch Methylierung des 2.6-dioxy-naphthalins mit Dimethylsulfat und Trennung von dem dabei entstehenden Dimethyläther.

6-Methoxy-naphthylamin-(2)²¹) wurde dargestellt nach der Methode von Bucherer aus dem 6-Methoxy-naphthol-(2) mit Ammoniumsulfid und Ammoniak im Autoklaven.

Acetylglykolsäure-[6-methoxy-naphthylamid-(2)]: Zu einer Lösung von 1.3 g 6-Methoxy-naphthylamin-(2) in Benzol wurde eine Benzol-Lösung von 0.5 g Acetylglykolsäurechlorid gegeben. Nach mehrstg. Kochen am Rückflußkühler und Abfiltrieren des salzsaurenamins krystallisierte aus der erkalteten Benzol-Lösung das Kondensationsprodukt

¹⁷) *Gov. Bamanshaw Jambusservalva, Sidney Holt u. Frederick Alfred Mason, Journ. chem. Soc. London 1931, 374.*

¹⁸) *l. c.*

¹⁹) *l. c.*

²⁰) *l. c., S. 377.*

²¹) *A. Windaus, B. 57, 1738 [1924].*

aus. Es wurde aus Benzol mit Tierkohle umkrystallisiert. Schwach grünlich gefärbte Krystalle. Schmp. 147—148°. Ausb. quantitativ.

4.35 mg Sbst.: 0.196 ccm N₂ (21°, 759 mm).

C₁₈H₁₆O₄N. Ber. N 5.13. Gef. N 5.23.

7-Methoxy-naphthol-(2)²²) wurde in analoger Weise wie das 6-Methoxy-naphthol-(2) dargestellt.

7-Methoxy-naphthylamin-(2)²³).

Acetylglykolsäure-[7-methoxy-naphthylamid-(2)]: Das Kondensationsprodukt wurde erhalten durch 4-stdg. Kochen einer Benzol-Lösung von 2 g 7-Methoxy-naphthylamin-(2) mit 0.8 g Acetylglykolsäurechlorid, ebenfalls in absol. Benzol gelöst. Trennung vom salzsauren Salz und Reinigung nach der bei 6-Methoxy-naphthylamin-(2) angegebenen Methode. Farblose Blättchen. Schmp. 134°, Ausb. quantitativ.

5.83 mg Sbst.: 0.260 ccm N₂ (17°, 765 mm).

C₁₈H₁₆O₄N. Ber. N 5.13. Gef. N 5.28.

Phenanthren-dibromid-(9.10)²⁴) wurde aus Phenanthren durch Bromieren in der Kälte,

9-Brom-phenanthren²⁵) aus dem Dibromid beim Erhitzen auf dem Wasserbade erhalten.

Phenanthren-carbonsäure-(9)²⁶) wurde dargestellt durch Verseifen des von Erich Mosettig und I. van de Kemp dargestellten 9-Phenanthren-(9)-cyanids.

Phenanthren-carbonsäurechlorid-(9)²⁷) wurde durch Behandeln der Phenanthren-carbonsäure-(9) mit SOCl₂ nach E. Mosettig und I. van de Kemp erhalten.

Phenanthroyl-(9)-diazomethan: 2 g fein gepulvertes Säurechlorid wurden in 100 ccm absol. Äther gelöst und eine eisgekühlte ätherische Lösung von 2.8 g Diazomethan tropfenweise zugegeben. Beim Stehenlassen über Nacht trat eine Trübung ein. Die Lösung wurde stark eingengt. Es schieden sich goldgelbe Nadeln aus, die beim Erhitzen auf dem Spatel verpufften. Schmp. 120°, Ausb. 8 g.

2.82 mg Sbst.: 0.270 ccm N₂ (19°, 758 mm).

C₁₈H₁₀ON₂. Ber. N 11.38. Gef. N 11.16.

Phenanthroyl-(9)-carbinolacetat: 0.5 g Phenanthrolyldiazomethan wurden mit 5 ccm Eisessig auf dem Wasserbade bis zur Lösung und Beendigung der N₂-Entwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten wurden unter vorsichtigem Zusatz von Wasser bräunliche Krystalle ausgefällt. Diese wurden durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Füllen mit Wasser gereinigt. Dabei hellte sich die Farbe bedeutend auf. Zum Schluß wurde aus Ligroin (80—90°) mit Tierkohle umkrystallisiert. Zu Büscheln vereinigte gelbliche Drusen. Schmp. 122—123°. Ausb. 0.2 g.

4.343 mg Sbst.: 12.40 mg CO₂, 1.990 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.68, H 5.04. Gef. C 77.88, H 5.13.

²²) O. Fischer u. F. Hammerschmidt, Journ. prakt. Chem. **94**, 24 [1916].

²³) A. Windaus, B. **57**, 1735 [1924].

²⁴) M. Hayduck, A. **167**, 180 [1873].

²⁵) M. Hayduck, A. **167**, 181 [1873].

²⁶) E. Mosettig u. I. van de Kemp, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3335 [1932].

²⁷) E. Mosettig u. I. van de Kemp, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2995 [1933].

2-Acetyl-phenanthren²⁸⁾: Ein Gemisch zweier Lösungen von Aluminiumchlorid und Phenanthren in Nitrobenzol wurde in der Kälte mit Acetylchlorid acetyliert. Das 2-Acetyl-phenanthren und das 3-Acetyl-phenanthren wurden durch Behandeln mit Äther getrennt, in dem die 2-Acetyl-Verbindung unlöslich ist.

2-[ω -Brom-acetyl]-phenanthren²⁹⁾ wurde nach E. Mosettig und I. van de Kemp durch Bromieren einer ätherischen Lösung in der Kälte dargestellt.

Phenanthroyl-(2)-carbinolacetat: Zu einer Lösung von 1 g 2-[ω -Brom-acetyl]-phenanthren in 150 ccm absol. Alkohol wurde 1 g Kaliumacetat gegeben und 4 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich schon nach kurzer Zeit gelblich unter Ausscheidung von Krystallen. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sich neben einer gelben Verunreinigung weiße Nadeln abschieden, die aus Ligroin (100—150⁰) mit Tierkohle mehrmals umkrystallisiert wurden. Weiße Nadeln. Schmp. 117⁰. Ausb. 0.3 g.

5.374 mg Sbst.: 15.260 mg CO₂, 2.470 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.68, H 5.04. Gef. C 77.44, H 5.14.

Phenanthren-carbonsäure-(3)³⁰⁾: Die Darstellung erfolgte nach der Friedel-Craftsschen Methode durch Behandeln einer Lösung von Phenanthren in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid und Oxalylchlorid in der Kälte und Trennung des nach der Zersetzung mit Salzsäure entstandenen Säure-(2)- und -(3)-Gemisches durch fraktionierte Krystallisation und nachfolgende Reinigung über die Kaliumsalze.

Phenanthren-carbonsäurechlorid-(3)²⁷⁾: Wurde analog dem Phenanthren-carbonsäurechlorid-(2) erhalten nach der Methode von E. Mosettig und I. van de Kemp.

Phenanthroyl-(3)-diazomethan: 2 g des Säurechlorids wurden in 150 ccm absol. Äther gelöst und zu einer eiskalten Lösung von Diazomethan gegeben. Die Lösung wurde nach dem Aufbewahren über Nacht von einer geringen Menge gelber Flocken abfiltriert und ein Teil des Äthers vorsichtig abdestilliert. Es fielen gelbe Krystalle aus. Schmp. 130—133⁰ (Zers.).

3.12 mg Sbst.: 0.299 ccm N₂ (18⁰, 758 mm).

C₁₆H₁₀ON₂. Ber. N 11.38. Gef. N 11.21.

Phenanthroyl-(3)-carbinolacetat: 0.5 g des Phenanthroyl-(3)-diazomethans und 5 ccm Eisessig wurden bis zur Lösung und Beendigung der N₂-Entwicklung vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Zugabe von Wasser zur erkalteten Lösung entstand eine gelbliche, schmierige Masse, die bald fest wurde. Die Substanz wurde zur Reinigung mehrmals in Eisessig gelöst und vorsichtig mit Wasser gefällt. Gelbe Krystalle. Schmp. 116—117⁰. Ausb. 0.2 g.

4.772 mg Sbst.: 13.555 mg CO₂, 2.120 mg H₂O.

C₁₆H₁₀ON₂. Ber. C 77.68, H 5.04. Gef. C 77.47, H 4.97.

²⁸⁾ E. Mosettig u. I. van de Kemp, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3707 [1930].

²⁹⁾ E. Mosettig u. I. van de Kemp, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3449 [1933].

³⁰⁾ E. Mosettig u. I. van de Kemp, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3332 [1932].

Verseifungsgeschwindigkeit der Ester³¹⁾.

Ester	Mole in 2 ccm Pyridin	ccm $n/_{10}$ -Ba(OH) ₂ nach Minuten							
		$\frac{1}{2}$	1	2	3	4	5	10	20
Acetylglykolsäure- naphthylamid-(2)	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.06	0.11	0.15	0.18	0.21	0.28	0.43
Acetylglykolsäure- [1-brom-naphthyl- amid-(2)].	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.05	0.10	0.13	0.16	0.19	0.29	0.40
Acetylglykolsäure- [1-methoxy-naph- thylamid-(2)] . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.04	0.07	0.11	0.15	0.18	0.30	0.39
Acetylglykolsäure- [3-methoxy-naph- thylamid-(2)] . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.01	0.03	0.06	0.09	0.12	0.26	0.36
Acetylglykolsäure- [6-methoxy-naph- thylamid-(2)] . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.07	0.12	0.17	0.22	0.26	0.41	0.42
Acetylglykolsäure- [7-methoxy-naph- thylamid-(2)] . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.07	0.14	0.21	0.27	0.32	0.44	0.46
Phenanthroyl-(9)- carbinolacetat ..	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.03	0.05	0.08	0.13	0.18	0.37	0.42
Phenanthroyl-(2)- carbinolacetat ..	$5 \cdot 10^{-5}$	—	0.09	0.24	0.39	0.44	0.46	—	—
Phenanthroyl-(3)- carbinolacetat ..	$5 \cdot 10^{-5}$	0.12	0.28	0.42	0.46	0.47	0.47	—	—
Buttersäuremethyl- ester	10^{-3}	—	—	—	—	—	—	0.05	0.16

242. Fritz Schlenk, Harry Hellström und Hans v. Euler: Desamino-cozymase.

[Aus d. Biochem. Institut d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 8. Juni 1938.)

1) Die Desamino-cozymase als Co-Enzym der alkoholischen Gärung.

Im Molekül der Cozymase wurde die Funktion des quartär gebundenen Nicotinsäureamids als wasserstoffübertragende Gruppe von Euler, Adler und Hellström aufgeklärt¹⁾. Über die Bedeutung des Adenylsäure-Teiles hingegen ließen sich bisher keine Aussagen machen. Zwei Annahmen lagen besonders nahe: Erstens, daß dieser Molekülbezirk (insbesondere die Amino-gruppe des Adenins) bei der Bindung des Co-Enzyms an das Apo-Enzym beteiligt sei, zweitens, daß die im Molekül vorhandene Adenosin-5-phosphorsäure während der Funktion der Cozymase als Codehydrase, z. B. bei der alkoholischen Gärung, als Co-phosphorylase (phosphatübertragendes Co-Enzym) neben der Co-dehydrase-Wirkung (Wasserstoffüber-

³¹⁾ Meßmethode nach W. Langenbeck u. F. Baehren, a. a. O. S. 518.

¹⁾ Svensk kem. Tidskr. 47, 290 [1935]; Ztschr. physiol. Chem. 241, 239 [1936].