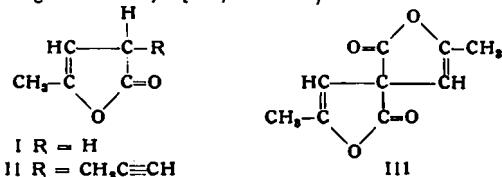


und E. Lossow<sup>10</sup>) aus Acetylävulinsäure durch trockene Destillation dargestellten  $\alpha$ -Angelicalacton (I) identisch erwies (Anisetyl-2-angelica-lacton, Fp 99,5–100 °C).



Wird Di-propargylmalonsäure entspr. decarboxyliert, so gewinnt man im erstenen Falle die Dipropargylsäure (Kp<sub>11</sub> 125–127 °C, Fp 47 °C), im Falle der raschen Erhitzung auf 210 °C dagegen ein Lacton (Kp, 88–91 °C; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,476<sup>2</sup>; Molgew.: 136,1; ber.: C = 70,57, H = 5,92, O = 23,50; gef. C = 69,90, H = 6,34, O = 23,8) mit der wahrscheinlichen Konstitution II. In Gegenwart von Schwermetallsalzen, z. B. Zinkverbindungen, decarboxyliert die Di-propargylmalonsäure schon nach gelindem Erwärmen explosionsartig. Bei vorsichtiger Steuerung der Reaktion gewinnt man neben II (30% Ausbeute) ungefähr in gleicher Menge eine bei Kp, 135–139 °C siedende, aus Alkohol in farblosen Nadeln gut kristallisierende Verbindung (Fp 108–109 °C; ber. Molgew. 180,2; C = 59,99, H = 4,47, O = 35,53; gef. Molgew. 175 (Beckmann); C = 59,90, H = 4,68, O = 35,4). Sie ist in Äther, Chloroform, Methylenechlorid und wässrigem Alkali, nicht aber in Wasser löslich, besitzt keine freie Carboxyl-Gruppe und reduziert in der Wärme alkoholische ammoniakalische Silbernitrat-Lösung; ihre Konstitution dürfte wahrscheinlich III entsprechen.

Eingeg. am 26. Mai 1955 [Z 204]  
(Auf Wunsch der Autoren erst jetzt publiziert.)

### Die Blaufärbung des $\beta$ -Tetralons

Von Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK

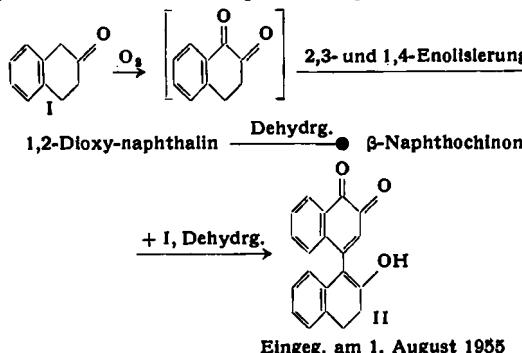
und MARIANNE LEHMANN-HORCHLER

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

$\beta$ -Tetralon (I) gibt eine ebenso schöne wie überraschende Farbreaktion: verdünnte Lösungen des Ketons färben sich in Gegenwart von wenig Alkali (unter Luftsauerstoff-Aufnahme) tief indigo-blau<sup>11</sup>). Man macht von dieser einfachen, charakteristischen Farbreaktion Gebrauch, um I (bzw. geeignete I-Derivate) zu erkennen<sup>12</sup>.

Nach unseren Untersuchungen ist der blaue (sehr unbeständige) Farbstoff das Alkalosalz einer (ebenfalls unbeständigen) „Säure“, die in Form von leuchtend roten Kristallen in geringer Menge rein erhalten werden konnte. Der Säure kommt die Konstitution II zu, wobei tautomere Formen möglich sind. Die bauen (alkalischen) Lösungen enthalten das entspr. mesomere Anion.

Unsere noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, lassen erkennen, daß der Farbstoff auf folgendem Wege entstehen dürfte:



Eingeg. am 1. August 1955 [Z 223]

### Zum Wirkungsmechanismus der Alkohol-dehydrogenase aus Hefe

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS  
und cand. chem. H. SUND

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Bei nativen, kristallisierten ADH-Präparaten (ADH = Alkohol-dehydrogenase; DPN = Diphospho-pyridinucleotid) beobachtet man sehr unterschiedliche Aktivitäten. Bei der Untersuchung einer größeren Zahl verschiedener Präparate stellten wir fest,

<sup>10</sup>) Liebigs Ann. Chem. 319, 180 [1901].

<sup>11</sup>) F. Straus u. A. Röhrbacher, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 46 [1921].

<sup>12</sup>) Vgl. etwa C. A. Grob u. W. Jundt, Helv. chim. Acta 31, 1694 [1948].

dab bei diesen eine strenge Abhängigkeit der Aktivität von der Zahl der freien SH-Gruppen besteht<sup>13</sup>). Die besten Präparate hatten die Wechselzahl 28500 bei 36 freien SH-Gruppen pro Moleköl (Mol.-Gew. 150000). Trägt man die Aktivität und SH-Zahl in ein Koordinatensystem ein, so lassen sich die erhaltenen Punkte durch eine Gerade verbinden, die bei der SH-Zahl vier durch die Nulllinie der Wirksamkeit geht (Bild 1). ADH aus Hefe enthält 4 Grammatome Zink pro Mol Protein<sup>14</sup>), welche nach unseren Feststellungen an Sulfhydryl-Gruppen gebunden sind. 4 Mol DPN werden durch das Fermentprotein so fest gebunden, daß sie in der Ultrazentrifuge mit ihm absinken<sup>15</sup>). Auch die DPN- und Alkohol- bzw. Acetaldehyd-Bindung wird durch SH-Gruppen be werkstellt.<sup>16</sup>

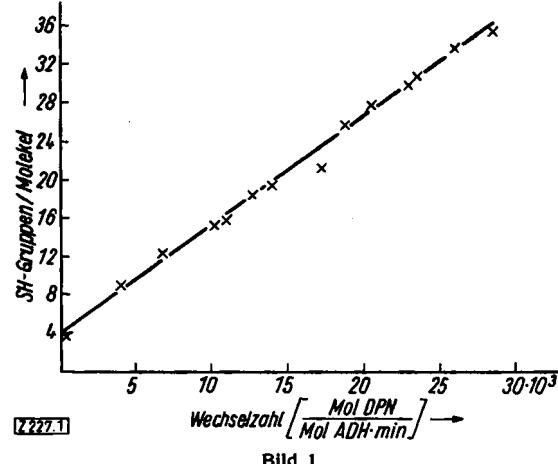


Bild 1

Nach unserer Auffassung dürfte der Mechanismus der Wasserstoff-Übertragung mittels ADH demjenigen der Meerwein-Ponndorf-Reaktion<sup>16</sup> gleichen, wobei in diesem Falle Hydridwasserstoff im Komplex Protein-Zink-Alkohol-DPN seinen Platz wechselt. Die Rolle des Aluminiums bei der Meerwein-Ponndorf-Reaktion wird bei der Wasserstoff-Übertragung Alkohol  $\rightleftharpoons$  DPN vom Zink übernommen. Den SH-Gruppen fällt die Aufgabe zu, einerseits Zink zu binden, andererseits die Substrate im richtigen Abstand vom Zink anzurorden. Je größer die Zahl der freien SH-Gruppen ist, umso wahrscheinlicher ist die Bindung der Substrate in einer für den katalytischen Akt wirksamen Position. Wenn die SH-Zahl auf 4 absinkt, entfällt die Bindungsmöglichkeit für DPN und Alkohol und damit die enzymatische Wirksamkeit.

Eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse und ihre Diskussion geben wir in der Biochem. Ztschr.

Eingeg. am 2. August 1955 [Z 227]

### Isomere Dihydro-Stufen eines Cozymase-Modells

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS  
und cand. chem. HANS SCHÜLY

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

In vier Arbeiten der jüngsten Zeit wurde mit verschiedener Methodik nun mehrdeutig nachgewiesen<sup>17, 18, 19, 20</sup>), daß bei der Reduktion der Pyridinnucleotide sowie der zahlreichen N-substituierten Nicotinsäureamid-Derivate auf enzymatischem Wege oder mittels Dithionit die Hydrierung nicht in 2- oder 6-Stellung, wie P. Karrer und O. Warburg<sup>21</sup> und verschiedene spätere Bearbeiter annahmen, sondern in 4-Stellung eintritt. Diese Reduktion ist durch das Verschwinden der Absorptionsbande bei 260 m $\mu$

<sup>13</sup>) Die Zahl der SH-Gruppen wurde mit der Methode von P. D. Boyer, J. Amer. chem. Soc. 76, 4331 [1954], bestimmt. Benützte Wellenlänge: 253,7 m $\mu$ ; K. Wallenfels u. W. Christian, diese Ztschr. 65, 459 [1953].

<sup>14</sup>) B. L. Vallee u. F. L. Hoch, J. Amer. chem. Soc. 77, 821 [1955].

<sup>15</sup>) I. E. Hayes u. S. F. Veitck, J. biol. Chemistry 207, 225 [1954].

<sup>16</sup>) R. B. Woodward, N. L. Wendler u. F. I. Brutschy, J. Amer. chem. Soc. 67, 1426 [1945]. A. Lüttringhaus, diese Ztschr. 62, 87 [1950]; 63, 244 [1951]. W. von E. Doering u. T. C. Aschner, J. Amer. chem. Soc. 75, 393 [1953].

<sup>17</sup>) M. Pullman, A. San Pietro u. S. P. Colowick, J. biol. Chemistry 206, 129 [1954].

<sup>18</sup>) G. W. Rafter u. S. P. Colowick, ebenda 209, 773 [1954].

<sup>19</sup>) D. Mautz u. F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. 77, 2261 [1955].

<sup>20</sup>) F. A. Loewus, B. Vennesland u. D. L. Harris, ebenda 77, 3391 [1955].

<sup>21</sup>) P. Karrer, G. Schwarzenbach, F. Benz u. U. Solmsen, Helv. chim. Acta 19, 811 [1936]. P. Karrer u. O. Warburg, Biochem. Ztschr. 285, 297 [1936]. P. Karrer u. Mitarb., Helv. chim. Acta 19, 1028 [1937]; 20, 55, 72, 622 [1937]; 21, 223, 1147 [1938]; 29, 1152 [1946]; 32, 960 [1949].