

bei der Wasserenthärtung ausnutzbare Kapazität beträgt je nach dem Besatzungsgrad zwischen 35–42 g CaO je Liter Naßvolumen.

Durch Variation der Aldehyd-Menge läßt sich der Vernetzungsgrad und damit das submikroskopische Kapillarovolumen beeinflussen. Mit zunehmender Vernetzung nimmt die Austauschdiffusion von Molekeln bzw. Ionen ab, am stärksten für größere Kationen. Die Selektivität, die von den Volumina der hydratisierten Ionen abhängt, kann somit auch bei dem nachträglich vernetzten Polystyrol-sulfonsäure-Austauscher weitgehend beeinflußt werden.

Die bessere Wasserbeständigkeit der nachträglich vernetzten Polystyrol-sulfonsäuren gegenüber den vorher vernetzten deutet darauf hin, daß nichtmakromolekulare Polymerisate, die durch Kettenabbruch entstanden sind und nach ihrer Sulfonierung zur Solvatation in Wasser neigen, miteinkondensiert werden.

Weiter kann man scharf getrocknete lineare Polystyrol-sulfonsäuren mit Verbindungen umsetzen, aus denen durch wasserentziehende Mittel Aldehyde entstehen, welche Vernetzung herbeiführen. So lieferte Polystyrol-sulfonsäure in Perlforn beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat und wasserfreiem Glycerin über intermediär entstehendes Acrolein einen ebenfalls schwarzen, perlförmigen Kationenaustauscher von großer Austauschkapazität und guter Quellfestigkeit. Sogar Mono- und Disaccharide zeigten

unter ähnlichen Reaktionsbedingungen ausgezeichnete Vernetzeigenschaften.

Die tiefschwarze Farbe und das starke Lichtreflexionsvermögen<sup>7)</sup> der meisten so gewonnenen Kationenaustauscher weisen auf einen besonders hohen und gleichmäßigen Vernetzungsgrad hin.

Die Vernetzungsreaktion der Polystyrol-sulfonsäuren verläuft vielleicht der Phenolharz-sulfonsäure-Bildung analog, bei der reaktionsfähige Methylol-Gruppen in räumlicher Vernetzung kondensieren. Die nicht kondensierten Methylol-Gruppen können durch Schwefelsäure zu Carbonsäure-Gruppen oxydiert werden. In den neuen Styrolharz-Austauschern konnten Carbonsäure-Gruppen nachgewiesen werden<sup>8)</sup>.

Eingegangen am 2. Oktober 1955 [Z 269]

<sup>7)</sup> H. Stach u. M. Teichmüller, Brennstoff-Chem. 34, 275 u. 333 [1953].

<sup>8)</sup> H. Stach, diese Ztschr. 63, 264 [1951].

## Berichtigung

In der Zusehrift „Über Molekelverbindungen des 2,4-Dinitrophenyl-hydrazins mit aromatischen Stickstoffbasen“ von W. Friedrich und K. Bernhauer, diese Ztschr. 67, 707 [1955], muß es in Tabelle I in der ersten Fußnote heißen: „Bestandteil von ...“

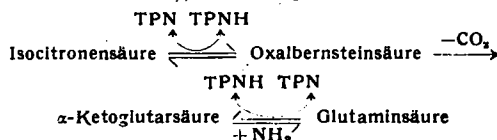
## Versammlungsberichte

### GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

Freiburg, am 11. November 1955

K. WALLENFELS, Freiburg: Der Weg des Wasserstoffs bei der biologischen Oxydation.

Die biologische Oxydation stellt in ihren ersten Stufen im wesentlichen die fortschreitende Entkleidung der Kohlenstoff-Verbindungen der Nahrung von Wasserstoff dar. Hierdurch werden die Substrate für die Decarboxylierung vorbereitet, es werden Doppelbindungen erzeugt, an welche Wasser angelagert werden kann. Eine weitere Dehydrierungsstufe ist damit ermöglicht. Der Wasserstoff verläßt die Substrate im allgemeinen, indem er auf Pyridin-nucleotide übergeht. Bei der Dehydrierung des Alkohols kommt er vom C<sub>1</sub> des Alkohols und geht in die 4-Stellung des Pyridin-Rings ohne Austausch mit Protonen des Mediums (Venesland und Westheimer<sup>1)</sup>). Am Beispiel



wird der stationäre Zustand im Gleichgewicht  $\text{TPN} \rightleftharpoons \text{TPNH}$  demonstriert, der solange besteht, als Isocitronensäure vorhanden ist und Wasserstoff nachliefert. Glutaminsäure läßt sich auch präparativ durch enzymatische Synthese aus  $\alpha$ -Ketoglutarat darstellen, wobei der Wasserstoff durch Dehydrierung von Glucose mit Glucose-Dehydrogenase geliefert wird<sup>2)</sup>. Von allgemeiner Bedeutung ist der „DPNH-Druck“ für Aminosäure-Synthese und Wachstum.

Es wurden ca. 30 verschiedene Benzo- und Naphthochinone als Substrat für Chinon-Reduktase aus *E. coli* getestet, welche Chinone mittels DPNH zu Hydrochinonen reduziert. Es ergab sich kein Anhaltspunkt für eine spezifische Methyl-naphthochinon-Reduktase. Es werden erhebliche Unterschiede in der Geschwindigkeit der Reduktion festgestellt, die mehr mit der speziellen Konstitution als dem Redoxpotential zusammenhängen. Die Aktivität als Acceptor für DPNH-Wasserstoff stimmt weitgehend überein mit der Aktivität dieser Chinone als Hemmstoffe für das Wachstum von Schimmelpilzen und Bakterien. Diese Hemmwirkung wird daher durch Angriff auf das DPNH-TPNH-Reservoir in den wachstumsbereiten Zellen gedeutet<sup>3)</sup>.

Die Glucose-6-phosphat-Oxydation mittels Zwischenferment ist vermutlich diejenige Reaktion im Zellstoffwechsel, die am unmittelbarsten zur Auffüllung des TPNH-Spiegels führt. Unter Bedingungen hoher Anforderung für Pyridinnucleotid-aktivierten Wasserstoff, wie die intensive Eiweiß-Synthese darstellen, findet offenbar eine weitgehende Umschaltung auf diesen oxydativen Zuckerabbau statt. Bei Ratten steigt der Gehalt an Zwischenferment in Leber, Blut und Milchdrüsen während der Schwangerschaft und kurze Zeit post partum langsam, in der Lactationsperiode dann steil an und gelangt gegen Ende der Lactation auf den etwa 100fachen Wert. Sobald die Jungtiere selbst zu fressen beginnen, fällt er ab und nach dem Absetzen der Jungen tritt schneller Rückgang auf den Ausgangswert ein. Diese Erscheinung

<sup>1)</sup> The Mechanism of Enzyme Action, Baltimore 1954; S. 357 ff.

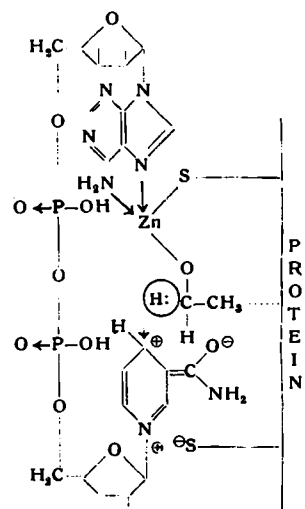
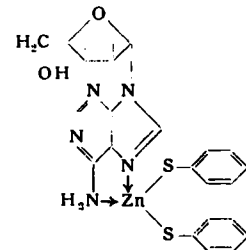
<sup>2)</sup> Wallenfels u. Christian, DBP. 931 582 [1955].

<sup>3)</sup> Z. Gross, Diplomarbeit, Freiburg; erscheint demnächst.

wird als Adaptation an den enormen Bedarf für reduzierte Pyridin-nucleotide zum Zweck der Synthese von Aminosäuren, besonders der Glutaminsäure bei der Erzeugung der Milchproteine, gedeutet<sup>4)</sup>.

Für DPN wurden neue Modellschubstanzen synthetisiert, welche die Herstellung isomerer DPNH-Modelle erlauben, wobei die Wasserstoff-Anlagerung je nach Methode in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung eintritt. Die analogen Verbindungen aus Nicotinsäurethioamid konnten dargestellt werden. Die vergleichende spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungen erlaubt die Deutung der durch DPN-Reduktion bewirkten charakteristischen Veränderung der Konstitution und Lichtabsorption<sup>5)</sup>.

Bei der Alkoholdehydrogenase aus Hefe zeigt sich eine geradlinige Abhängigkeit zwischen der Zahl der freien SH-Gruppen und der Aktivität verschiedener kristallisierter Präparate. Die optimale Wechselzahl entspricht 36 freien SH-Gruppen; bei nur noch 4 freien SH-Gruppen verschwindet die Wirksamkeit<sup>6)</sup>. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse gelingt es, den Zink-Gehalt in reiner ADH aus Hefe nachzuweisen<sup>7)</sup>, der 4 Atomen Zn pro Molekel entspricht<sup>8)</sup>. Das einerseits am Protein (vermutlich über S) fest gebundene Zink bindet andererseits pro Zn-Atom eine Molekel DPN. Entsprechend konnte aus Thiophenol, Zink und Adenosin ein kristallisierter Komplex dargestellt werden, dem die obige Konstitution zugeordnet wird. Für den Enzym-Substrat-Komplex aus DPN-ADH-Alkohol wird danach die nebenstehende Konstitution angenommen<sup>9)</sup>. Innerhalb dieses Komplexes, in welchem der Alkohol eine Alkoxy-Verbindung des Zinks bildet, findet der Platzwechsel des Wasserstoffs vom C<sub>1</sub> des Alkohols zur  $\gamma$ -Stellung des Pyridin-Rings statt. Das Wasserstoffatom wandert zusammen mit seinen zwei Elektronen und das entstehende Carbenium-Ion füllt die Elektronenlücke durch das freie Elektronenpaar vom Sauerstoff auf. Die Reaktion Alkohol  $\rightleftharpoons$  Acetaldehyd am Enzym entspricht also dem Mechanismus der Meerwein-Ponndorf-Reaktion<sup>10)</sup>.



[VB 739]

<sup>4)</sup> K. Wallenfels u. H. D. Summ, unveröffentl.

<sup>5)</sup> H. Schütz, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

<sup>6)</sup> H. Sund, Diplomarbeit, Freiburg 1955.

<sup>7)</sup> W. Burchard, Diplomarbeit Freiburg, erscheint demnächst.

<sup>8)</sup> B. L. Vallee u. F. L. Hoch, J. Amer. chem. Soc. 77, 821 [1955].

<sup>9)</sup> K. Wallenfels u. H. Sund, unveröffentl.