

Chemische Gesellschaft und GDCh-Ortsverband Marburg

am 22. und 23. Juni 1956

Aus den Vorträgen:

D. M. BROWN, Cambridge: *Aspects of Phosphate Ester Chemistry in Relation to Nucleotides.*

Die Hydrolyse der Ribonucleinsäuren durch Alkali gelingt viel leichter als die normaler Diphosphate; sie führt zu einem Gemisch von Nucleosid-2'- und -3'-phosphaten. Modellversuche mit Nucleosid-2'- oder -3'-dialkylphosphaten zeigen, daß diese sehr instabil sind und schon bei pH 7 unter Bildung eines Gemisches von Nucleosid-2'- und -3'-monoalkylphosphaten zerfallen. Jede dieser Komponenten kann weiter hydrolysiert werden, wobei wie bei der Ribonucleinsäure-Hydrolyse ein Gemisch aus Nucleosid-2'- und -3'-phosphaten entsteht. Diese Versuche zeigen, daß die leichte Hydrolysierbarkeit durch die α -ständige freie Zucker-Hydroxylgruppe bewirkt wird, mit der nach einer S_N2 -Reaktion unter gleichzeitiger Hydrolyse des an C-5' stehenden Restes eine Umesterung zu einem 2',3'-cyclischen Phosphat und dann zu einem 2',3'-Phosphat-Gemisch erfolgt. Eine nicht hydrolytische partielle Umlagerung von Nucleosid-2'-alkylphosphaten in Nucleosid-3'-alkylphosphat erfolgt bei saurer, nicht bei alkalischer Reaktion, eine Beobachtung, die auch auf ein Dinucleosid-phosphat übertragen werden kann. Es wird aus diesen Versuchen geschlossen, daß in den Ribonucleinsäuren keine Phosphorsäure-triester- sondern nur Diesterbindungen von 3' bzw. 2' nach 5' vorliegen.

Polynucleotide, deren endständiger Phosphat-Rest enzymatisch entfernt wurde, lassen sich stufenweise abbauen, da Perjodsäure sie an ihrem Diol-System 2',3' angreift; das endständige Nucleosid kann also nur über das 5'-Phosphat mit den weiteren Gruppen der Molekel verbunden sein. Nach der Perjodsäure-Oxydation befindet sich in β -Stellung zum 5'-Phosphat-Rest eine Aldehyd-Gruppe; bei pH 10 entsteht unter Abspaltung des endständigen Restes ein um dieses Nucleosid verkleinertes Polynucleotid, das wiederum an C-3' einen freien Phosphat-Rest trägt und erneut dem Abbau unterworfen werden kann. Die Reaktionsfolge ermöglicht nicht nur einen stufenweisen Abbau, sondern beweist auch den Sitz der Phosphorgruppe an C-3'.

Die Desoxyribonucleinsäuren werden, da sie an C-2' keine freie Hydroxyl-Gruppe enthalten, durch Alkalien nicht zu Mononucleotiden gespalten. Die Glycosid-Bindung der Purin-desoxyribonucleoside ist gegenüber Säuren sehr instabil; man kann daher durch Säureeinwirkung zu Apurinsäuren gelangen, die weiterhin Pyrimidin-desoxyribosid-3',5'-diphosphate liefern. Die Gegenwart oder Abwesenheit der 2'-OH-Gruppe in den Nucleinsäuren dürfte von entscheidender Bedeutung für die Konformation der Gesamtmolekel sein.

H. WITZEL, Marburg: *Über Oligonucleotide durch Wismut-katalysierte Hydrolyse der Ribonucleinsäure.*

Durch Abbau von Hefe-Ribonucleinsäure mit Wismuthydroxyd und anschließender Trennung mit Ionenaustauschern ließen sich sämtliche 16 möglichen Dinucleosid-phosphate isolieren; es können also sämtliche Basenkombinationen in der Natur vorkommen. Darüber hinaus wurden auch Dinucleotide und einige Oligonucleotide gewonnen und in ihrer Konstitution aufgeklärt. Der Mechanismus der Hydrolyse wurde diskutiert.

G. HUBER, Mannheim-Waldhof: *Die Spaltung von Adenosin-triphosphat mit Barium-hydroxyd.*

Adenosin-triphosphat, das in natronalkalischer Lösung auch in der Hitze relativ stabil ist, liefert in Gegenwart von Bariumhydroxyd Adenosin-monophosphat und ein bisher unbekanntes Nucleosid-triphosphat, das papierchromatographisch abgetrennt wurde. Es reagiert nicht mit Perjodsäure, ist beständig gegen Alkalien, reagiert nicht mit Schlangengift-5'-nucleotidase und liefert mit Kartoffelphosphatase Adenosin-5'-monophosphat und Adenosin. Wahrscheinlich handelt es sich um Adenosin-2', 3', 5'-triphosphat.

F. TURBA, München: *Umsatz von Actomyosin mit ^{14}C -Adenosin-triphosphorsäure.*

Die enzymatische Synthese von ^{14}C -Adenosin-triphosphorsäure aus ^{14}C -Adenosin wird beschrieben. Setzt man Actomyosin mit der eben notwendigen Menge reiner ^{14}C -Adenosin-triphosphorsäure um, so daß maximale Synthese erfolgt und wäscht den Niederschlag unter Vermeidung jeder Denaturierung mit der Salzlösung, in der die Reaktion erfolgte, erschöpfend aus, so findet man die Aktivität des Proteins nicht signifikant von null verschieden. Eine Bindung von Adenosin-diphosphorsäure an Actomyosin (*Buchthal*) läßt sich unter den Versuchsbedingungen ausschließen. Noch 1 % des zu erwartenden Effektes hätte meßbar sein müssen.

O. ARMBRUSTER, Tübingen: *Die Anwendung von Ionenaustauschern zur Trennung von Viren.*

Bei Versuchen zur Fraktionierung von Influenza-Virus an Ionenaustauschern (IRA 400) bei pH 6–7 in verschiedenen Puffern gelang mit dem Stamm FM 1 (A') eine Trennung in 2 Fraktionen, nicht jedoch bei Lee (B); auch Tollwutvirus ließ sich auf diesem Weg nicht fraktionieren.

P. MANDEL, J. KLETHI und H. SCHMITZ, Straßburg und Marburg: *Die säurelöslichen Nucleotide der Augenlinse.*

Nach Untersuchungen der Autoren enthält die Linse beträchtliche Mengen an Mono-, Di- und Triphosphaten von Adenin, Guanin, Cytosin und Uracil, wobei die des Adenins etwa 60 % der Gesamtheit der Nucleotide ausmachen.

H. HOLZER und I. WITT, Hamburg: *Bestimmung von Adenosintri- und -diphosphorsäure in Hefezellen beim Übergang anaerob-aerob.*

Die Tatsache, daß Hefezellen unter sonst gleichen Bedingungen aerob weniger Glucose umsetzen als anaerob (*Pasteur-Effekt*) sowie die geringere Glucose-phosphorylierung der Hexokinase unter aeroben Bedingungen können nach einer Theorie von Lynen dadurch hervorgerufen werden, daß die Adenosin-triphosphorsäure am Ort ihrer Erzeugung, in den Mitochondrien angehäuft wird und das Cytoplasma an Adenosin-triphosphorsäure verarmt. Die experimentelle Prüfung an lebenden Hefezellen ergab, daß die Adenosin-tri- und -diphosphorsäure-Mengen pro g Hefezellen unter anaeroben und aeroben Bedingungen konstant bleiben, wodurch die obige Theorie wesentlich gestützt wird.

W. SEUBERT, München: *Darstellung und Analyse von Fettsäure-Coenzym-A-Verbindungen.*

Es wird über die Synthese von Coenzym-A-Fettsäure-Derivaten aus Coenzym A mit Fettsäurechloriden bzw. -anhydriden berichtet. Sie gelingt in wäßrigen Tetrahydrofuran-Lösungen in Gegenwart von Thioglykolsäure bei pH 8. Eine ähnliche Reaktion mit Diketen oder β -Butyrolacton kann zur quantitativen Bestimmung von Coenzym A herangezogen werden, wenn man folgende Reaktion in Gegenwart von β -Oxyacyl-dehydrogenase optisch auswertet:



Bei pH 7 liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten, bei pH 9,6–10 auf der linken Seite. [VB 843]

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig und des GDCh-Ortsverbands Braunschweig

am 10. September 1956

FREDERICK H. POLLARD, Bristol: *Vapour Phase Chromatography of halogenated Hydrocarbons.*

Das Verhalten der Chlor- und Fluor-chlormethane bei der Gaschromatographie wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht, d. h. mit verschiedenen Typen der flüssigen Phase unter Verwendung von Kieselgur (Celite 545) als Träger¹).

Die Reihenfolge des Eluierens ist von der Polarität der stationären flüssigen Phase abhängig. Bei unpolaren oder nur schwach polaren Flüssigkeiten wie Paraffin oder Silicon 702 werden die Gase in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte eluiert. Stärker polare Phasen wie Dinonylphthalat und Dibutylphthalat halten dagegen $CHCl_3$ stärker zurück als CCl_4 , und das „corrected retention volume“ (V_g) der Fluor-chlormethane mit einem nicht-substituierten Wasserstoff-Atom (z. B. CH_2F_2) ist größer, als man nach den Siedepunkten erwarten sollte. Dies weist auf eine spezifische Wechselwirkung der flüssigen Phase mit Verbindungen, die ein Wasserstoff-Atom enthalten, hin. Bei verhältnismäßig stark polaren Flüssigkeiten wie Glycerin wird die Reihenfolge des Eluierens für die stärker polaren Glieder der halogenierten Kohlenwasserstoffe noch weitgehender beeinflusst, z. B. wird CH_2Cl_2 später eluiert als CCl_4 .

Wird trockene Kieselgur als Trägerstoff verwendet, so wird die Reihenfolge beim Eluieren durch die Dampfdrucke der Verbindungen bestimmt. Bei großem Wassergehalt der Kieselgur ist dagegen die Reihenfolge des Eluierens von der Löslichkeit der Verbindungen in Wasser abhängig. Bei sehr kleinem Wassergehalt der Kieselgur ist die Eluierfolge abhängig von dem Verhältnis der Adsorption an Kieselgur und der Löslichkeit in Wasser.

Bei Verwendung von Silicon 702, Dinonylphthalat oder Glycerin besteht für die halogenierten Kohlenwasserstoffe ein linearer Zusammenhang²) zwischen $\log V_g$ (retention volume) und $1/T$.

¹) F. H. Pollard u. C. J. Hardy, Symposium on Vapour Phase Chromatography, London 1956.

²) F. H. Pollard u. C. J. Hardy, Analytica chim. Acta (im Druck).