

VI. Zusammenfassung

In einem kurzen Überblick wurde gezeigt, wieso auf unserem technischen Gebiet der Chemie vom Gesetzgeber Beschränkungen des Rechts zur Herausnahme von Patenten vorgenommen wurden und welche Folgen dies hatte. Es wurde erläutert, wann ein chemisches Verfahren als patentfähig angesehen werden kann und darauf hingewiesen, daß der technische Effekt des neuen Erzeugnisses, wenn er, wie im Falle des Analogieverfahrens, patentbegründend ist, schon bei der Anmeldung angegeben werden sollte, damit am Einreichungstag eine abgeschlossene patentfähige Erfindung offenbart worden ist, und daß dieser Effekt mit in den Patentanspruch aufgenommen werden müßte. Die genaue Bezeichnung des neuen Stoffs käme dann auch als ein wesentliches neues Merkmal des Verfahrens in den kennzeichnenden Teil des Anspruchs. Die Frage des Schutzbereichs

reichs im Falle des durch Erzeugniseffekt patentfähigen Analogieverfahrens wurde diskutiert. Bei dem zu neuen Stoffen führenden Analogieverfahren gewährt erst eine erweiterte Auslegung durch Einbeziehung des allgemeinen Erfindungsgedankens in den Schutzbereich des Patents, dem Erfinder den ihm gerechterweise zuzuerkennenden Schutz für seine neue Lehre. Der Schutzbereich umfaßt auch die anderen bekannten Verfahrenswege, von denen der Chemiker auf Grund seines Fachwissens annehmen konnte, daß sie zu dem neuen Stoff führen. Das kann nicht als Verstoß gegen § 1, Abs. 2 PG. gewertet werden, wenn man diese gesetzliche Bestimmung unter Berücksichtigung der Motive und Grundgedanken betrachtet, die vor 80 Jahren zur Aufnahme der auf chemischem Wege hergestellten Stoffe in die Ausnahmebestimmung des § 1 PG. geführt haben.

Eingegangen am 7. März 1957

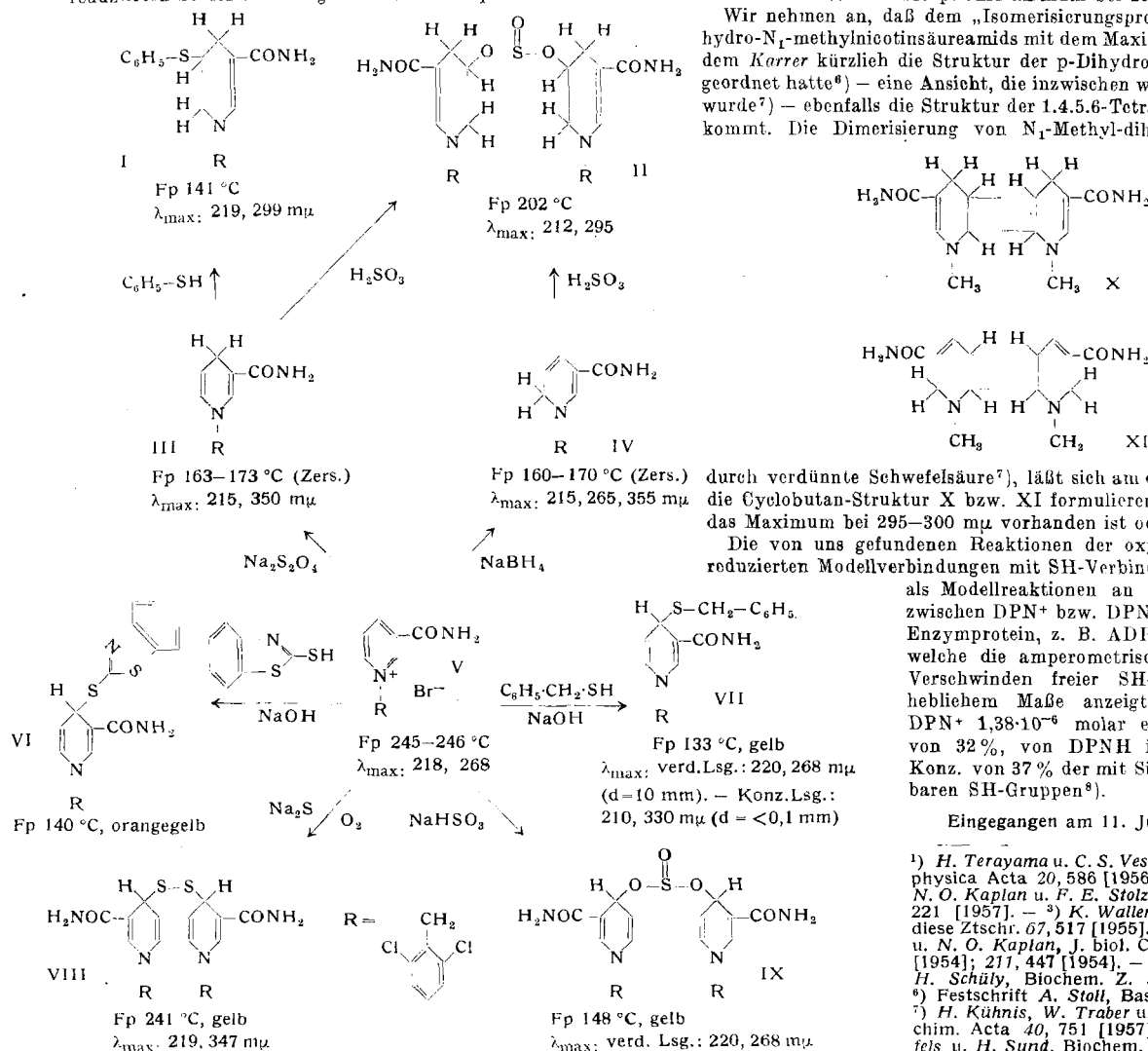
[A 820]

Zuschriften

Reaktivität von Cozymase-Modellen im oxydierten und reduzierten Zustand

Von Prof. Dr. K. WALLENFELS und Dipl.-Chem. H. SCHÜLY
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

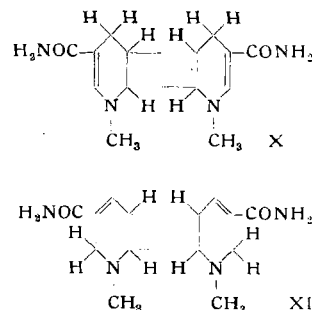
Nach Mitteilungen von Vestling¹⁾ und Kaplan²⁾ berichten wir über die Umsetzungen von N₁-(2,6-Dichlorbenzyl)-nicotinsäureamidbromid und die durch Dithionit-Reduktion erhaltene Dihydrostufe³⁾. Die präparativen Arbeiten führten zu Derivaten, deren chemisches und spektroskopisches Verhalten sowie Elementaranalysen für die Reaktionsweisen der oxydierten Stufe bzw. der reduzierten Stufen nach folgendem Schema sprechen:



Die gut kristallisierten Verbindungen VI, VII, IX zerfallen in verdünnter Lösung unter Rückbildung der Salzstruktur des Ausgangsmaterials, während sie fest bzw. in konzentrierter Lösung offenbar die Struktur der 1,4-Dihydro-Stufe III aufweisen. Dieses Verhalten ist für die Komplexe des DPN⁺ mit KCN und Hydroxylamin bekannt⁴⁾. Das dimere Reaktionsprodukt mit Na₂S (VIII), das vermutlich durch Luftoxydation der primär gebildeten Sulfhydryl-Verbindung entsteht, dissoziiert beim Verdünnen nicht.

Die Derivate des reduzierten Cozymase-Modells (I, II) weisen die Eigenschaften der 1,4,5,6-Tetrahydro-Stufe auf, die sich in verdünnter und konzentrierter Lösung nicht unterscheiden. Charakteristisch ist ihr Absorptionsmaximum bei 295–300 m μ ⁵⁾.

Wir nehmen an, daß dem „Isomerisierungsprodukt“ des o-Dihydro-N₁-methylnicotinsäureamids mit dem Maximum bei 299 m μ , dem Karrer kürzlich die Struktur der p-Dihydro-Verbindung zugeordnet hatte⁶⁾ — eine Ansicht, die inzwischen wieder aufgegeben wurde⁷⁾ — ebenfalls die Struktur der 1,4,5,6-Tetrahydro-Stufe zukommt. Die Dimerisierung von N₁-Methyl-dihydronicotinamid



durch verdünnte Schwefelsäure⁷⁾, läßt sich am einfachsten durch die Cyclobutan-Struktur X bzw. XI formulieren, je nachdem ob das Maximum bei 295–300 m μ vorhanden ist oder verschwindet.

Die von uns gefundenen Reaktionen der oxydierten und der reduzierten Modellverbindungen mit SH-Verbindungen sehen wir als Modellreaktionen an für die Reaktion zwischen DPN⁺ bzw. DPNH mit dem spez. Enzymprotein, z. B. ADH aus Hefe, für welche die amperometrische Titration ein Verschwinden freier SH-Gruppen in erheblichem Maße anzeigt. Hier bewirkt DPN⁺ 1,38·10⁻⁶ molar ein Verschwinden von 32%, von DPNH in 1,67·10⁻⁶ mol. Konz. von 37% der mit Silbernitrat titrierbaren SH-Gruppen⁸⁾.

Eingegangen am 11. Juni 1957 [Z 480]

¹⁾ H. Terayama u. C. S. Vestling, Biochim. biophysica Acta 20, 586 [1956]. — ²⁾ J. van Eys, N. O. Kaplan u. F. E. Stolz, ebenda 23, 221 [1957]. — ³⁾ K. Wallenfels u. H. Schüly, diese Ztschr. 67, 517 [1955]. — ⁴⁾ R. M. Burton u. N. O. Kaplan, J. biol. Chemistry 206, 283 [1954]; 211, 447 [1954]. — ⁵⁾ K. Wallenfels u. H. Schüly, Biochem. Z. 329, 75 [1957]. — ⁶⁾ Festschrift A. Stoll, Basel 1957, S. 294. — ⁷⁾ H. Kühnis, W. Traber u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 40, 751 [1957]. — ⁸⁾ K. Wallenfels u. H. Sund, Biochem. Z. 329, 17 [1957].