

extra- und intramitochondrialen Raum gelang mit Hilfe des Cytochrome-c-Gehaltes, welcher der Konzentration der Mitochondrien proportional ist. Der mitochondriale DPN-Anteil beträgt entsprechend der großen Schwankung des Mitochondrien-Gehalts der Organe 10–65 %. TPN ist in allen Organen zu 70 % mitochondrial. Diese Pyridinnucleotid-Verteilung steht in enger Beziehung zur Konzentration extra- und intra-mitochondrialer DPN- und TPN-spezifischer Dehydrogenasen.

Es wird versucht, den Redox-Status der Pyridinnucleotide in beiden intrazellulären Räumen zu erfassen. Die enge Parallelität zwischen DPNH-Gehalt und mitochondrialem Anteil am Gesamt-DPN-Gehalt der Ratten-Organe deutet darauf hin, daß DPNH vor allem den Mitochondrien zuzuordnen ist. Demnach ist der extra-mitochondriale Anteil des DPN nur zu wenigen Prozent, der mitochondriale Anteil jedoch überwiegend reduziert. Der größte Teil des extramitochondrialen DPNH ist wahrscheinlich an Dehydrogenasen gebunden, so daß im extramitochondrialen Raum ein Verhältnis freies DPN:freies DPNH = 1000 resultiert. Eine weitgehende Reduktion des TPN ist für den extra- und intra-mitochondrialem Anteil wahrscheinlich. Dieses stimmt mit dem relativ negativen Mittel-Potential der mit dem TPN gekoppelten Substrat-Systeme überein. Der reduzierte Status des TPN begünstigt seine Rolle bei biosynthetischen Reaktionen. Hauptquelle des TPN-Wasserstoffes dürfte die Isocitrat-Oxydation sein.

In Lebermitochondrien ist TPN stets stärker reduziert als DPN. Dieser Unterschied hängt mit der Beziehung der Pyridinnucleotide zur oxydativen Phosphorylierung zusammen, da Entkopplung den Redoxstatus des DPN dem des TPN angleicht. Eine weitgehende Reduktion des mitochondrialen DPN lässt sich nur mit flavinspezifischen Substraten wie Succinat, Glycin-1-phosphat und Fettsäuren, dagegen nicht mit DPN-spezifischen Substraten erreichen. Diese Wasserstoff-Übertragung erfordert die Zuführung von Energie, welche aus der oxydativen Phosphorylierung bereitgestellt werden kann. Es gelang, die Reduktion des mitochondrialen DPN mit flavinspezifischen Substraten durch ATP auszulösen, und damit erstmals eine vollständige Umkehrung der oxydатiven Phosphorylierung zu demonstrieren. Es wird die Zufuhr von Energie bereits auf der Flavoprotein-Stufe angenommen. Ein Redox-Gleichgewicht stellt sich darauf zwischen dem Flavoprotein und DPN-System ein. Es ist anzunehmen, daß so die oxydative Phosphorylierung die weitgehende Reduktion des mitochondrialen DPN- und damit auch des TPN-Systems in vivo aufrecht erhält.

#### H. BEINERT, Madison: Die Flavoproteide.

Freies Flavin-adenin-dinucleotid (FAD) existiert in Lösung in zwei Formen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Von diesen ist eine cyclisch gebaut, indem sich der Adenin- über den Isoalloxazin-Rest legt. Diese Form fluoresziert nicht und macht sich außerdem durch eine Verschiebung des UV-Spektrums bemerkbar, die etwa der Verschiebung gleicht, die bei der Bindung von FAD an Protein auftritt.

Bei der Reduktion von Flavoproteiden bildet sich eine Zwischenstufe, die bei etwa 580  $\mu\text{m}$  absorbiert. Ihr wird die Struktur eines Semichinons zugeschrieben, denn reduziert man Flavimononucleotid (FMN) mit Zn/HCl, friert die Reduktion nach verschiedenen Zeiten ein und mißt das elektronen-paramagnetische Resonanzspektrum (EPR), so geht dieses ebenfalls durch ein Maximum. Allerdings gibt es Flavin-Enzyme, bei deren Reduktion

die Maxima der optischen Dichte bei 580  $\mu\text{m}$  und des EPR-Spektrums zeitlich nicht zusammenfallen.

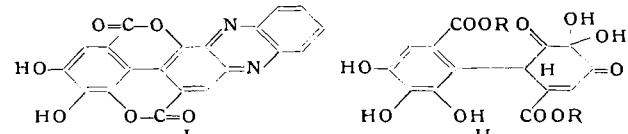
Am Beispiel einer Acyl-CoA-Dehydrogenase mit besonders geringer Wechselzahl ließ sich zeigen, daß die bei 580  $\mu\text{m}$  absorbierende Zwischenstufe auftritt, sobald das Substrat zugesetzt wird. Gleicher gilt für Flavin-Enzyme mit höheren Wechselzahlen. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Zwischenstufe sogleich im ersten Reaktionsschritt entstehen muß. Es wäre denkbar, daß sie sich erst sekundär durch eine Oxydoreduktion zwischen bereits voll reduzierten und noch nicht umgesetzten Flavin-Gruppen bildet. Auf jeden Fall dürfte der Semichinon-Struktur eine Bedeutung bei der Rückoxydation reduzierter Flavoproteide durch die Cytochrome zukommen, die in jedem Reaktionsschritt nur ein Elektron übernehmen können. Flavoproteide sind also geeignete Übersetzer von Zwei-Elektronen- zu Ein-Elektronen-Prozessen. EPR-spektroskopisch ließ sich zeigen, daß bei der DPN-Cytochrome-Reduktion aus Rinderherz zunächst das Eisen reduziert wird, ehe die Semichinon-Bande auftritt. Trotzdem scheinen Metalle bei der Reduktion und Oxydation von Flavin-Enzymen keine notwendige Rolle zu spielen, denn auch metallfreie Flavin-Enzyme bilden die semichinon-artige Zwischenstufe. [VB 316]

#### GDCh-Ortsverband Darmstadt

am 3. Mai 1960

O. T. H. SCHMIDT, Heidelberg: Neuere Ergebnisse aus der Konstitutionserforschung der pflanzlichen Gerbstoffe<sup>1</sup>).

Aus den getrockneten Fruchtschoten der südamerikanischen Akazien *Caesalpinia brevifolia*, die als „Algarobilla“ im Handel sind, wurden zwei kristallisierte Gerbstoffe, „Brevilagin I“ und „Brevilagin II“, isoliert. Beide Verbindungen sind gelb und enthalten Glucose, jeweils mit zwei C<sub>14</sub>-Bausteinen verknüpft. Einer dieser Bausteine, im Brevilagin II enthalten, erwies sich als L-Hexahydroxy-diphenäsäure. Der andere Baustein, im Brevilagin I zweimal und im Brevilagin II einmal vorkommend, ist ein o-chinon-artiges Dehydrierungsprodukt der Hexahydroxy-diphenäsäure, das als Phenazin-Derivat (I) isoliert und charakterisiert wurde. Dem Baustein selbst, der über beide Carboxyl-Gruppen mit der Glucose (R) verknüpft ist, muß die Formel II zukommen, wobei der Ort der Hydratisierung einer Carbonyl-Gruppe nicht bekannt ist.



Die gleiche Dehydro-hexahydroxy-diphenäsäure (II) ist auch in einem bisher unbekannten, kristallisierten, gelben Gerbstoff aus Myrobalanen, neben Gallussäure ebenfalls „beidarmig“ an Glucose gebunden, enthalten.

Die Auffindung dieses Dehydrierungsproduktes der Hexahydroxy-diphenäsäure ist von Bedeutung für Überlegungen über die Entstehung der Chebulsäure und der Brevifolin-carbonsäure in der Pflanze. Die Frage der möglichen genetischen Zusammenhänge wurde diskutiert. [VB 317]

<sup>1)</sup> Vortraged am 22. April 1960 beim Symposium der „Plant phenolic group“ in Egham, England.

## Rundschau

Substitutionsregeln für die nucleophile Substitution des quasi-aromatischen Triphosphornitrichlchlorids fanden Margot Becke-Goehring, K. John und E. Fluck. Starke Basen substituieren zuerst nur jeweils ein Cl-Atom an verschiedenen P-Atomen des

Moleküls. Somit kommt z. B. dem Diamino-tetrachlor-triphosphor-nitril Formel I zu. Maßgeblich ist die Elektronendichte an den einzelnen P-Atomen nach vorangegangener Primärsubstitution des Rings. Der Beweis gelang durch Darstellung isomerer di-tetra-substituierter Triphosphornitrile und tri-substituierter Triphosphornitriyl-chloride so wie durch Auswertung der Kernresonanz-Spektren substituierter Triphosphornitriyl-Verbindungen. (Z. anorg. allg. Chem. 302, 103 [1959]). — Ko. (Rd 170)

Ein neues Silicium-borid, SiB<sub>4</sub>, identifizierten C. F. Cline und D. E. Sands. Bei der Untersuchung des Systems SiB<sub>6</sub>—Si wurde eine neue, in Rhomben und hexagonalen Platten auftretende Phase

beobachtet. Die Kristalle erscheinen unter reflektiertem Licht rötlichbraun und haben die Dichte 2,44 g/cm<sup>3</sup>. Die röntgenographische Untersuchung ergab ein rhomboedrisches Gitter mit  $a = 5,52 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 69,1^\circ$ , während die entspr. hexagonalen Zellkonstanten  $A = 6,35 \text{ \AA}$  und  $C = 12,69 \text{ \AA}$  sind. Die rhomboedrische Elementarzelle enthält 3 Moleküle SiB<sub>4</sub>. Die Raumgruppen sind wahrscheinlich  $R\bar{3}2$ ,  $R\bar{3}m$  und  $R\bar{3}m$ . Die berechnete Dichte ist 2,41 g/cm<sup>3</sup>. SiB<sub>4</sub> hat mit B<sub>4</sub>C und verschiedenen Formen von elementarem Bor gewisse strukturelle Eigenschaften gemeinsam. (Nature [London] 185, 456 [1960]). — Ma. (Rd 132)

Di-vanadium-dodecacarbonyl, das erste reine Metallcarbonyl der Gruppe IVB oder VB, erhielten R. L. Pruett und J. E. Wyman. V<sub>2</sub>(CO)<sub>12</sub>, ist eines der bei Reaktion von Di-toluol-vanadium mit CO gebildeten Produkte. Es ist eine dunkelblaue Substanz, die sich in Toluol gelb bis orange löst und bei Raumtemperatur sublimiert. Kernmagnetische und elektronenparamagnetische Resonanzmessungen ergaben Diamagnetismus der festen Verbindung und ihrer benzolischen Lösung. Die Verbindung ist pyrophor; ihre Lösun-