

Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie

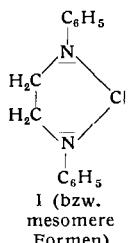
Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. H.-W. WANZLICK

und Dipl.-Ing. E. SCHIKORA

Organisch-Chemisches Institut

der Technischen Universität Berlin

Dianilino-äthan, das glatt mit Aldehyden reagiert¹⁾, läßt sich unter geeigneten Bedingungen auch mit Chloral umsetzen. Aus dem erhaltenen 1,3-Diphenyl-2-trichlormethyl-imidazolidin läßt sich, z. B. durch Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel, Chloroform abspalten. Hierbei entsteht eine farblose, kristalline Verbindung, die sich chemisch wie I verhält. Lösungen nehmen schnell Luftsauerstoff auf und liefern 1,3-Diphenylimidazolidon-(2), Wasseranlagerung führt zur Monoformyl-Verbindung des Dianilinoäthans u.s.w. Bisher vorliegende Molekulargewichtsbestimmungen (in Campher) brachten bei 300 liegende Werte (I: theor.: 222), die für ein Gleichgewicht:



sprechen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, wobei die weitere Erforschung der I-Chemie, die Synthese anderer Verbindungen vom I-Typ und die Suche nach neuen Zugängen zu dieser neuartigen Verbindungsklasse im Vordergrund stehen.

Eingegangen am 4. Juli 1960 [Z 930]

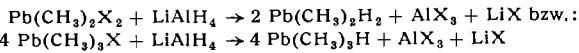
¹⁾ H.-W. Wanzlick u. W. Löchel, Chem. Ber. 86, 1463 [1953].

Darstellung von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{H}$

Von Dr. E. AMBERGER

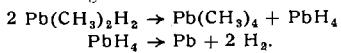
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Umsetzung von Dimethyl-dihalogenplumban oder Trimethylhalogenplumban (Halogen = Chlor oder Brom) mit Lithiummalatan in Äther bei -90 bis -110°C gibt nach:



Dimethylplumban und Trimethylplumban. Beim Bromid verlaufen die Reaktionen glatter als beim Chlorid. Die Plumbane wurden durch fraktionierte Hochvakuumdestillation gereinigt.

Dimethylplumban ist eine farblose, sich oberhalb etwa -50°C zersetzen Flüssigkeit. Für die Tensionen im Bereich zwischen -100 und -50°C gilt die Dampfdruckgleichung: $\lg p [\text{Torr}] = -(1332,6/T) + 7,2502$; molekulare Verdampfungswärme $6095,4$ cal. Es disproportioniert bei Zimmertemperatur zunächst in (beständiges) Tetramethylplumban und Plumban, das — unter Umständen explosionsartig — in Blei und Wasserstoff zerfällt:



Trimethylplumban, das R. Duffy und A. K. Holliday¹⁾ auch beim Zerfall von $(\text{CH}_3)_3\text{PbBH}_4$ identifizierten, ist ebenfalls eine farblose, sich oberhalb etwa -30°C zersetzen Flüssigkeit. Für die Tensionen im Bereich zwischen -80 und -30°C gilt die Dampfdruckgleichung: $\lg p [\text{Torr}] = -(1623,3/T) + 7,7300$. Die molekulare Verdampfungswärme beträgt $7425,0$ cal. Es disproportioniert ähnlich dem Dimethylplumban, jedoch langsamer. Die IR-Spektren enthalten die Pb—H-Bande bei 1709 cm^{-1} .

Eingegangen am 5. Juli 1960 [Z 931]

¹⁾ Proc. Chem. Soc. [London] 1959, 124.

Versammlungsberichte

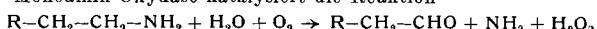
The Biochemical Society

29. und 30. Juni 1960 in Cambridge

Aus den Vorträgen:

A. L. GREEN und THELMA M. HAUGHTON, Porton Down: *Die Bestimmung von Monoamin-Oxydase*.

Monoamin-Oxydase katalysiert die Reaktion



Die Enzym-Aktivität läßt sich aus der Sauerstoff-Aufnahme oder der H_2O_2 -Bildung nur ungenau und auf Grund der NH_3 -Bildung nur mühevoll bestimmen. Verhindert man durch Zugabe von Semicarbazid zum Testansatz die Weiteroxydation des Aldehyds, so kann dessen Bildung zur Bestimmung der Enzym-Aktivität dienen. Der Testansatz besteht aus Enzym, Puffer, Semicarbazid und Tyramin. Er wird mit Luft geschüttelt und die Reaktion mit Säure gestoppt. Nach der Enteitung überführt man das Semicarbazone mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in das Dinitro-phenylhydrazone, extrahiert dieses mit Benzol und daraus mit Alkali. Die Extinktion der alkalischen Lösung bei $450 \text{ m}\mu$ ist ein direktes Maß für die Aktivität des Enzyms.

E. A. ZELLER, W. L. PACHA und S. SAKAR, Chicago: *Untersuchungen über die aktiven Zentren der Monoamin-Oxydase*.

Unter den homologen Phenylalkylaminen erwiesen sich Phenyläthylamin als optimales Substrat, cis- und trans-2-Phenylcyclopropylamin als die besten Inhibitoren. 1-Phenylcyclopropylamin hemmt wesentlich weniger. Benzylhydrazin ist ein stärkerer Hemmstoff als seine Homologen. In allen Fällen weisen die Verbindungen mit optimaler Wirkung das gleiche Strukturprinzip auf: einen aromatischen Ring mit einer dreigliedrigen Seitenkette, deren letztes Glied eine Aminogruppe ist. Die Entfernung des Benzol-Ringes verursacht einen kräftigen Abfall der biologischen Wirkung. Die Struktur des aktiven Zentrums der Monoamin-Oxydase muß also dem soeben beschriebenen Strukturprinzip komplementär sein. Offenbar muß die neben dem Aminorest stehende Gruppe mindestens ein H-Atom enthalten, damit eine Bindung zwischen Enzym und Substrat bzw. Hemmstoff zustandekommt. Eine Oxydation tritt nur ein, wenn zwei zur Amino-Gruppe α -ständige H-Atome vorhanden sind. Von diesen wird dabei eines vermutlich als Proton zunächst von einer Gruppe mit freiem Elektronenpaar am Enzym übernommen.

K. MONGKOLKUL und J. K. GRANT, Edinburgh: *Der Einfluß von Östradiol-17 β auf die Produktion von Triphosphopyridinnucleotid im Ratten-Uterus*.

In vivo verursacht Östradiol-17 β bei kastrierten, weiblichen Ratten keinen Anstieg des reduzierten Triphospho-pyridinnucleo-

tids (TPNH) im Uterus, was jedoch einen erhöhten TPNH-Umsatz nicht ausschließt. In der Tat sind die Aktivitäten der TPNH-produzierenden Enzyme Glucose-6-phosphat- und 6-Phosphogluconäure-Dehydrogenase im Uterus kastrierter Ratten nach Gabe von Östradiol-17 β deutlich erhöht. Gleichzeitige Gabe von DON (6-Diazo-5-oxo-nor-L-leucin), das als cytotoxisch und Östrogen-Antagonist bekannt ist, hemmt diese Aktivitäts-Steigerung. Wahrscheinlich beeinflussen Östrogene also die Glucose-Oxydation über den Pentosephosphat-Cyclus und stellen so für den Stoffwechsel des Uterus vermehrt TPNH sowie Ribose-1-phosphat zur Nucleosid-Biosynthese zur Verfügung.

H. NINOMIYA, R. W. BUXTON und M. MICHAELIS, Baltimore: *Reduktasen, Glykolyse und Protein-Gehalt im Ratten-Gehirn nach Schock mit und ohne Tranquillizer*.

Ratten wurden in Trommeln ($37,4 \text{ cm}^3$) gesperrt, die sich 500-mal in 12,5 min drehten, und so in Schock versetzt. Zwei Stunden später wurden die Tiere entthauptet und ihre Gehirne mit Krebs-Ringer-Phosphatpuffer ($\text{pH} = 7,4$) homogenisiert. Lactat-Dehydrogenase, DPN- und TPN-Cytochrom-c-Reduktasen, α -Glycerophosphat-, Isocitronensäure-, Malat- und Succinat-Dehydrogenasen zeigten eine statistisch signifikante Erniedrigung ihrer Aktivität, während der Protein-Gehalt erhöht war. Diese Variationen traten nicht auf, wenn man den Tieren vor dem Schock einen Tranquillizer (Chloräthoxy-butamoxan) gab.

K. H. ZAHN, Frankfurt/M.: *Desoxyribonucleasen als Wuchsstoffe*.

Befruchtete Seeigeleier, Mikroorganismen und Kulturen menschlicher Gewebe zeigen eine erhöhte Zellteilungs-Geschwindigkeit, wenn man dem Kulturmedium 10^{-8} bis $10^{-5} \mu\text{g}$ Desoxyribonuclease/ml zusetzt. Dabei spielt die Herkunft der Desoxyribonuclease keine Rolle, nur Desoxyribonuclease II aus Schweinemilz ist mindestens 10^{-7} -mal wirksamer als die Enzyme aus anderen Quellen. Der Einfluß auf die Zellteilungs-Geschwindigkeit läßt sich nicht durch den extrazellulären, hydrolytischen Abbau der Desoxyribonucleinsäure (DNS) toter Zellen erklären, denn bei gleichzeitiger Zugabe von DNS fremder oder gleicher Arten verschwindet die Wirkung des Enzyms, und Desoxyribonucleotide verhalten sich inert. Offenbar kann also das Enzym ganz oder zum Teil in die Zellen eindringen, wofür auch die in Gegenwart oberflächenaktiver Stoffe verstärkte Wirkung spricht. Auch das mitogene Hormon Östradiol-17 β erhöht die Wirkung der Desoxyribonuclease. [VB 345]