

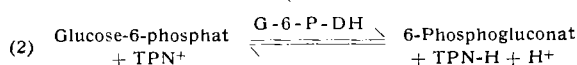
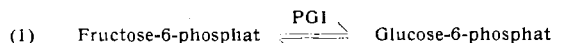
## Kristallisation von Phosphoglucose-Isomerase aus Hefe

Von H. KLOTZSCH und Dr. H.-U. BERGMAYER

Biochemische Abteilung Tübingen  
der Firma C. F. Boehringer & Söhne GmbH., Mannheim

Nollmann und Bruns<sup>1)</sup> berichteten über die Reindarstellung aus Bierhefe und die Eigenschaften der 1933 von Lohmann<sup>2)</sup> entdeckten Phosphoglucose-Isomerase. Sie konnten jedoch das Enzym nicht kristallin erhalten.

Es ist uns gelungen, Phosphoglucose-Isomerase aus getrockneter Bäckerhefe kristallisiert wie folgt zu gewinnen: Aufschluß der Trockenhefe mit Kaliumphosphat-Puffer, Fraktionierung des Extraktes mit Ammoniumsulfat, Adsorption von Fremdeiweiß an Calciumphosphat-Gel, Ammoniumsulfat-Fraktionierung bei  $pH=4,5$ , Aceton-Fällung und mehrfache Kristallisation aus Ammoniumsulfat-Lösung. Die Kristalle bestehen aus feinen Nadeln von ca.  $4\ \mu$  Länge und etwa  $0,2\ \mu$  Dicke. In der gekoppelten Reaktion



(PGI = Phosphoglucose-Isomerase; TPN bzw. TPN-H = oxydiertes bzw. reduziertes Triphosphopyridinnucleotid; G-6-P-DH = Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase).

setzt das kristallisierte Enzym ca.  $390\ \mu\text{Mol}$  Fructose-6-phosphat/min-mg Protein um. ( $25^\circ\text{C}$ ;  $0,05\ \text{M}$  Triäthanolamin-Puffer  $pH=7,6$ ). Verunreinigungen wie Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase, 6-Phosphogluconat-Dehydrogenase, Phosphogluco-Mutase, Phosphofructo-Kinase, Glutathion-Reduktase und TPNH-Oxydase waren nicht mehr nachweisbar.

Eingegangen am 17. Oktober 1960 [Z 1]

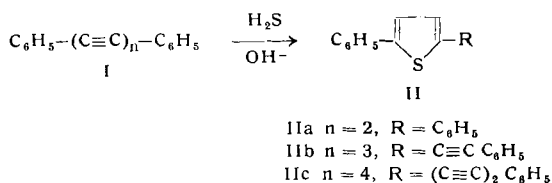
<sup>1)</sup> E. Nollmann u. F. H. Bruns, Biochem. Z. 331, 436 [1959]. — <sup>2)</sup> K. Lohmann, Biochem. Z. 262, 137 [1933].

## Thiophen-Derivate aus Polyacetylenen

Von Prof. Dr. K. E. SCHULTE, Dr. J. REISCH  
und Dipl.-Chem. L. HÖRNER

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität  
Münster/Westf.

Aus Diphenyl-polyinen (I,  $n=2, 3, 4$ ) entstehen bei der Sättigung ihrer auf  $50-60^\circ\text{C}$  erwärmten Lösungen in Alkohol/n NaOH oder Aceton/n NaOH ( $pH=9-10$ ) mit Schwefelwasserstoff in  $60-80\%$  Ausbeute Thiophen-Derivate (II)



Aus dem 1,4-Diphenyl-butadiin<sup>1)</sup> wurde das 2,5-Diphenylthiophen<sup>2)</sup> (IIa) erhalten,  $F_p 152^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{\text{max}} 328\ \text{m}\mu$ . Das 1,6-Diphenyl-hexatriin<sup>3)</sup> ließ sich so in das 2-Phenyl-5-phenyläthylthiophen (IIb)  $F_p 114-116^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{\text{max}} 332, 251\ \text{m}\mu$  und das 1,8-Diphenyl-oktatetraen<sup>3)</sup> in das 2-Phenyl-5[4'-phenylbutadiinyl-(1')]-thiophen (IIc),  $F_p 138-140^\circ\text{C}$ ;  $\lambda_{\text{max}} 348, 285, 266\ \text{m}\mu$  überführen. Bei der letztgenannten Umsetzung entsteht kein 5,5'-Diphenyl-2,2'-dithienyl.

Eingegangen am 20. Oktober 1960 [Z 6]

<sup>1)</sup> DAS 1015788 Kl. 120 vom 13. 11. 1954 ref. C. 1958, 11952. — <sup>2)</sup> H. Böhm, H. Pfeifer u. E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 900 [1942]. — <sup>3)</sup> H. H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 572, 116 [1951].

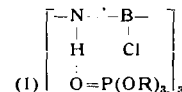
## Reaktion von B-Trichlor-borazolen mit Phosphorsäure-alkylestern

Von Dr. K. NIEDENZU und Dr. J. W. DAWSON

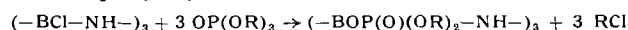
Department of Chemistry, Duke University, and Office of  
Ordnance Research, U.S. Army, Durham, North Carolina, USA

Wir untersuchten die Reaktion von B-Trichlorborazol mit Phosphorsäurealkylestern. Bei normalen Temperaturen entstehen zunächst stöchiometrische Additionsprodukte. Wie IR-Untersuchungen ergaben, bildet in diesen der N-ständige Wasser-

stoff eine Wasserstoff-Brückenbindung zu dem Sauerstoff des Phosphorsäure-esters (1). Dies zeigt eine gewisse Elektronensättigung des Bors in den Borazolen im Sinne der konventionellen Formulierung dieses Ringsystems; denn im Gegensatz zu obiger Beobachtung besteht etwa in den Komplexen von Bortrichlorid mit Phosphorsäure-estern eine koordinative  $B \leftarrow O$ -Bindung.



Die Additionsprodukte aus B-Trichlorborazol mit Phosphorsäurealkylestern spalten beim Erhitzen im organischen Lösungsmittel auf Temperaturen über  $100^\circ\text{C}$  Halogenalkyl ab und es entstehen B-phosphorylierte Borazole:



N-Alkylierte und -arylierte Trichlorborazole sind der gleichen Reaktion mit Phosphorsäure-alkylestern zugänglich. Spektroskopische Untersuchungen beweisen, daß der Borazol-Ring in den phosphorylierten Verbindungen erhalten ist.

Eingegangen am 18. Oktober 1960 [Z 2]

## Cinchomeronsäure, Zwischenprodukt der Nicotinsäure-Biosynthese bei Bakterien

Von Doz. Dr. F. LINGENS

Chemisches Institut der Universität Tübingen,  
Biochemische Arbeitsgruppe

Nicotinsäure entsteht im Säugetierorganismus und bei *Neurospora crassa* aus Tryptophan über bekannte Zwischenstufen. Über ihre Biosynthese bei Bakterien ist bis jetzt nur bekannt, daß sie nicht über Tryptophan und seine Folgeprodukte verläuft<sup>1)</sup>. Bei der Austestung mutmaßlicher Vorprodukte der Nicotinsäure an *Lactobacillus arabinosus* in einem nicotinsäure-freien Medium zeigte bisher nur die Cinchomeronsäure Wachstumswirkung. Da hieraus vermutet werden konnte, daß die Cinchomeronsäure ein echtes Zwischenprodukt ist, wurde sie an einer Reihe von Nicotinsäure-Mangelmutanten von *Escherichia coli* ausgetestet. Ein Teil dieser Mutanten wuchs mit der Säure, der Rest zeigte kein Wachstum. Wenn die nicht wachsenden Mutanten im Schritt des Überganges von Cinchomeronsäure zur Nicotinsäure blockiert sind, sollten sie unter geeigneten Bedingungen Cinchomeronsäure akkumulieren. Tatsächlich konnte aus dem Medium einer Mutante Cinchomeronsäure isoliert und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt ( $225^\circ\text{C}$ , Zers.), Papierchromatographie (Lösung bei  $254\text{m}\mu$ ) und Vergleich der UV-Spektren identifiziert werden.

Frl. S. Kern und Frl. U. Ruess danke ich für eifrige Mitarbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung dieser Arbeit und den Farbenfabriken Bayer A.G. für die Lieferung von Chemikalien.

Eingegangen am 26. Oktober 1960 [Z 8]

<sup>1)</sup> C. Yanofsky in McElroy u. Glass: Amino Acid Metabolism, Johns Hopkins Press, Baltimore 1955, S. 930.

## Cytostatische Effekte organischer Persauerstoff-Verbindungen

Von Prof. Dr. G. WEITZEL\*, Dr. E. RUDDUCKE  
und Dr. FRIEDHELM SCHNEIDER

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Als Teil unserer Untersuchungen<sup>1-4)</sup> über die Inhibitorwirkungen von Zink, Per-Sauerstoff und Alkylierungsmitteln geben wir nachstehend eine Zusammenfassung der cytostatischen Effekte, die wir mit organischen Peroxyhydraten und Peroxyden beobachteten:

1. Organische Peroxyhydrate (z. B. Histidin-, Trigonellin-, Bis-4-pyridyl-glykol-perhydrat usw.) hemmen im manometrischen Test Atmung und anaerobe Glykolyse von Zellen des *Ehrlichschen* Ascitescarcinoms der Maus, wobei Glykolysefermente geschädigt, Fructose-1,6-diphosphat und Triosephosphat angestaut und Diphosphopyridinnucleotid vermindert werden. Der organische Ligand variiert den Effekt bis zu hoher Wirkungssteigerung gegenüber dem schwach wirksamen  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Im Tierversuch sind die — stets katalaseempfindlichen — organischen Peroxyhydrate gegenüber Impftumoren wirkungslos.

2. Organische Peroxyde, von denen wir ca. 60 Verbindungen (Diacyl-peroxyde, Persäure-ester, Alkyl-peroxyde) synthetisierten und prüften, zeigen bei hoher Strukturspezifität im manometrischen Test Wirkungen, die sich bis zum völligen Aktivitätsverlust der Glykolysefermente und Verschwinden des Diphosphopyridinnucleotids erstrecken. Trotz Katalaseresistenz sind im Tierversuch nur einige wirksam, wie z. B. das saure t-Butyl-maleinsäure-