

weben, die nicht die Bildung von Knorpelzellen veranlassen können. Die Substanz besteht aus Guanosinmonophosphat (GMP), aus Glucose, Galaktose, Mannose, Ribose und einem noch nicht identifizierten, chromatographisch rasch wandernden Zucker (Idose?). Außerdem enthält sie zwei Uronsäuren, Glucosamin, N-Acetylneuraminsäure und einen aus 15 Aminosäurearten bestehenden Peptidteil (Asp, Thr, Ser, Glu, Pro, Hydroxy-pro, Gly, Ala, Val, Meth., Ileu, Leu, Tyr, Phe). Über die gegenseitige Verknüpfung dieser Bausteine gibt es bisher nur Hypothesen.

Stoffe, die in Molch-Embryonen Vorderköpfe (Vorderhirn, Zwischenhirn und Augen), Hinterköpfe (Hinterhirn, Gehör-

blasen und Kopfmaskulatur) oder Rumpf und Schwanz induzieren können, gewann H. Tiedemann, Heiligenberg, aus 9 Tage alten Hühnerembryonen. Der Rumpf und Schwanz induzierende „mesodermale Faktor“ ist ein Protein vom Molekulargewicht 50000 bis 100000. Vorderköpfe werden durch den „neuralen Faktor“ induziert, bei dem es sich um ein Nukleoprotein handelt. Beide Faktoren werden durch Trypsin oder Pepsin inaktiviert. Gegenüber Thioglykolsäure, Perameisenäsäure oder Erhöhung der Temperatur verhalten sich die beiden Faktoren verschieden. Der mesodermale Faktor wird in allen Fällen rasch inaktiviert. Zur Induktion von Hinterköpfen ist offenbar eine Kombination beider Faktoren notwendig. [VB 583]

## Anwendung von paramagnetischer Resonanzspektroskopie auf das Studium oxydativer Enzyme

H. Beinert, Madison/Wisc. (USA)

Max-Planck-Institut Heidelberg, am 26. März 1962

Vortr. gab zunächst eine Einführung in die Grundlagen der Elektronen-Resonanz-(EPR)-Spektroskopie und wies auf Möglichkeiten und Schwierigkeiten der Anwendung auf biologische Probleme hin. Die Anwendung ist hauptsächlich beschränkt durch die relativ geringe Empfindlichkeit der Methode in Gegenwart von Wasser, das die zu messende Mikrowellenenergie stark absorbiert. Vortr. erläuterte dann an eigenen neueren Arbeiten, wo in der Enzymologie die Elektronen-Resonanz-Spektroskopie einzigartige Informationen liefert, wie sie heute auf keine andere Weise erhalten werden können. Das erste Beispiel war die Entdeckung einer neuen Gruppe von Oxydations-Reduktionskatalysatoren in Rinderherzmitochondrien, die bis jetzt nur durch ihre charakteristischen EPR-Signale erkennbar sind [1]. Die typischen asymmetrischen Signale ( $g_{II} = 2,00$ ,  $g_1 = 1,94$ ) sind schon in Stücken von frisch gefrorenem Herzmuskel und von Leber sichtbar und werden dann in isolierten Mitochondrien und in submitochondrialen Partikeln (erhalten durch Be- schallung) wiedergefunden. Die Signale erscheinen, wenn die Redox-Katalysatoren im reduzierten Zustand sind und zeigen Unterschiede in ihrer Struktur je nach dem Substrat, das Reduktion verursacht. Wenn dann die für ein spezielles Substrat (Succinat, DPNH) charakteristische Dehydrogenase isoliert wird, wird das für Reduktion mit diesem Substrat spezifische Signal in dem betreffenden Enzym wiedergefunden. Signale desselben Typs sind auch in Bakterien, in Milch-Xanthinoxidase, Leber-Aldehydoxydase und Orotsäure-Dehydrogenase gefunden worden. Vortr. nimmt an, daß es sich bei den neuen Katalysatoren um eiweißgebundene Eisenkomplexe handelt, die kein Porphyrin enthalten. Chemische und spektroskopische Analyse schließen andere Metalle aus und ein direkter Hinweis, daß es sich um Eisen handelt, wurde in Isotopenexperimenten mit  $^{57}\text{Fe}$  erhalten. Vortr. beschrieb kinetische Studien in denen der Redox-Status der Cytochromkomponenten durch optische Reflexionsspektroskopie an gefrorenen Proben ermittelt wurde, während die neuen Katalysatoren durch EPR-Spektroskopie an den Proben im gleichen Zustand verfolgt wurden. In diesen Experimenten reagierten die neuen Katalysatoren mit derselben Geschwindigkeit wie die Cytochrome. Außerdem konnte auch die Reduktion des Kupfers der Cytochromoxydase unter diesen Bedingungen beobachtet werden. Die EPR-Spektroskopie erlaubt es, den Zustand des Kupfers bei der Isolierung dieses Enzyms zu verfolgen. Eine Abweichung vom nativen Zustand im Ligandenbereich des Kupfers läßt sich leicht erkennen. Die quantitative Auswertung der Spektren deutet darauf hin, daß in der Cytochromoxydase ein Paar von benachbarten Kupferatomen vorliegt, dessen Reaktion mit  $\text{O}_2$  eine plausible Hypothese darstellt.

[1] H. Beinert u. W. Lee, Biochem. Biophys. Res. Comun. 5, 40 (1961).

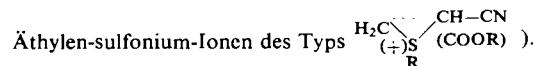
Schließlich bestätigte der Vortr. am Beispiel der Orotsäure-dehydrogenase – wiederum mit kombinierter optischer und EPR-Spektroskopie – seine frühere Vermutung, daß Flavoprotein-semichinone Absorptionsbanden um 600 m $\mu$  besitzen und daß Flavoproteine von ihren Substraten nicht unter allen Umständen zur Leukostufe reduziert werden, sondern zur Semichinonstufe, so daß also bei der Katalyse hauptsächlich ein Wechsel zwischen oxydiert und semichinoid zu erwarten ist. [VB 579]

## Nachbargruppen- und Substituenten-Effekte bei organischen Schwefelverbindungen

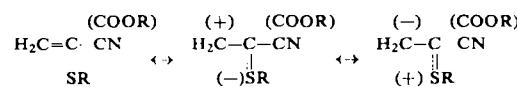
K. D. Gundermann, Münster/Westf.

GDCh-Ortsverband Krefeld am 5. April 1962

Die experimentellen Befunde an  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -alkylmercapto-propionsäure- und Alkylmercapto-acrylsäure-Derivaten [1] wurden zunächst unter dem Gesichtspunkt der Nachbargruppeneffekte der Thioäthergruppe behandelt. (Bildung von



Deren intermediäres Auftreten erklärt z. B. auch, daß bei der Addition von Alkyl-sulfenylchloriden (RSCl) an Acrylsäure-Derivate [2] nicht nur die nach den Polaritäten der Reaktionspartner zu erwartenden  $\alpha$ -Alkylmercapto- $\beta$ -chlor-, sondern auch die isomeren  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -alkylmercapto-propionsäure-Derivate entstehen. Andererseits ließen sich an  $\alpha$ -Dialkylamino-acrylsäure-Derivate, die analog den entspr. Thioäther-Derivaten reagieren sollten, weder Mercaptane oder Malonester noch Diazomethan präparativ brauchbar addieren. Unter Berücksichtigung der Befähigung des S-Atoms zur Oktettärweiterung [3] wurden daher folgende mesomeren Grenzstrukturen diskutiert, die insbesondere einen polaren Mechanismus für die „Kopf-Kopf“-Dimerisierungen ermöglichen:



Versuche zur Darstellung von  $\alpha$ -Nitro-acrylsäure-estern (zum Studium der Wirkung eines besonders stark elektronen-anziehenden Substituenten in der  $\alpha$ -Stellung des Acrylsäure-Bindungssystems) aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methoxy-propionsäure-ester nach dem Verf. von N. Kornblum [4] führten zu  $\alpha,\alpha'$ -Dinitro- $\alpha$ -methoxymethyl-glutarsäure-ester, der durch Michael-Addition von  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -methoxy-propionsäure-ester an während der Reaktion gebildeten  $\alpha$ -Nitro-acrylester entsteht und dessen Struktur durch energische Reduktion zu  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -diaminoglutaräure bewiesen wurde. [VB 580]

[1] Vgl. Angew. Chem. 74, 355 (1962).

[2] Chem. Ber. 87, 325 (1954).

[3] G. Cilento, Chem. Reviews 60, 147 (1960).

[4] J. Amer. chem. Soc. 79, 2507 (1957).