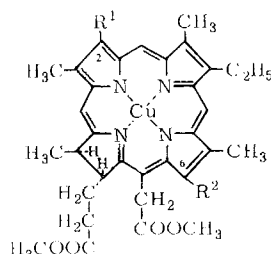


Acetylierungsreaktionen an Chlorinen, zugleich ein Beitrag zur Münchener Chlorophyll-Chemie

H. H. Inhoffen, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 27. Januar 1964

Durch Behandeln von 2-Desvinyl-isochlorin e_4 -dimethylester-Cu-Komplex (1a) mit $\text{SnCl}_2 \cdot (2\text{H}_2\text{O})$ und Acetanhydrid bei 100°C (10 min) erhielten H. Fischer und Mitarbeiter [1] das 2,6-Diacetyl-Derivat (1b). Nach Stehenlassen des entkupferten (1b) in Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur wurde die 2-Monoacetyl-Verbindung (1c) (Cu-frei) in 5 % Ausbeute isoliert. Hieraus schloß Fischer, daß eine partielle Entacetylierung in 6-Stellung möglich sei. (1c) ist bei den Versuchen von Strell zur Chlorophylla-Synthese ein wichtiges Zwischenprodukt.



- (1a): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$
(1b): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COCH}_3$
(1c): $\text{R}^1 = \text{COCH}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$
(1d): $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{COCH}_3$

Bei der Nachprüfung dieser Angaben hat sich herausgestellt, daß bei der Acetylierung von (1a) unter den Fischer-Bedingungen (1b) und (1c) gebildet werden, und zwar im Verhältnis 4:1. Reines (d. h. von (1c) freies) (1b) ließ sich nicht nach H. Fischer in 6-Stellung partiell entacetylieren. Auch erheblich stärkere Bedingungen, wie konz. wäßrige Salzsäure bei Zimmertemperatur sowie bei 100°C , waren ohne Einfluß auf die 6-Acetyl-Gruppe in (1b).

Wird (1a) bei 0°C acetyliert (60 Min.), so läßt sich in 70 % Ausbeute eine neue Monoacetyl-Verbindung isolieren, die – nach Entkupferung mit konz. HCl /Eisessig – auf Grund umfangreicher Deuterierungs-Versuche im Zusammenhang mit Kernresonanz-Messungen als 6-Monoacetyl-Verbindung (1d) (ohne Cu) angesprochen werden kann. (1d) wird unter Fischer-Bedingungen in das bekannte Gemisch von (1b) und (1c) umgewandelt.

Acetyliert man (1a) bei 100°C unter zwischenzeitlichem Wasser-Zusatz (1 Mol H_2O auf 1 Mol Ac_2O nach 5 min), so gelangt man zu (1c) in 90 % Ausbeute.

Aus (1b), (1c) und (1d) wurden auch die Cu-freien Chlorine dargestellt. [VB 793]

Gegenwärtiger Stand der Untersuchungen über den Chemismus der Photosynthese

H. H. Inhoffen, Braunschweig [2]

Vortragsreihe: Energie-Direkt-Umwandlung,
am 31. Januar 1964 in Essen [3]

14 Tage alte, lebende, etiolierte Maispflanzen wurden monochromatisch bestrahlt (Bandbreite $1\text{ m}\mu$). Als Lichtquellen dienten Bauer-Xenon-Lampen BL 9 X, zur Lichtzerlegung Monochromatoren D 96 von Hilger und Watts mit Schwerflintglasprismen.

[1] H. Fischer, F. Gerner, W. Schmelz u. F. Baláz, Liebigs Ann. Chem. 557, 134 (1944).

[2] Nach Arbeiten mit R. Jonas.

[3] Weitere Referate dieser Reihe s. Chemie-Ing.-Techn. 36, 402 (1964).

Bei kurzzeitiger Bestrahlung (1–10 min) mit allen Wellenlängen zwischen 380 und $720\text{ m}\mu$ wandeln sich die in etiolierten Pflanzen vorhandenen geringen Mengen Protochlorophyll a in Chlorophyll a um. Besonders starke Chlorophyll-Bildung wird durch Bestrahlung mit Licht von 400 bis $500\text{ m}\mu$ und von 600 bis $700\text{ m}\mu$ hervorgerufen, während die Carotinoid-Bildung vor allem durch Bestrahlung im blauen Bereich erfolgt. Diese Ergebnisse werden durch längere Bestrahlung (7 und 14 Std.) bestätigt; hierbei ist sichtbares Ergrünen der bestrahlten Fläche zu beobachten.

Für eine erste Bestimmung der a priori im etiolierten Blatt vorhandenen sowie der durch monochromatische Bestrahlung gebildeten Blattpigmente wurde die Lichtabsorption im lebenden Blatt mit einem CARY-Spektrophotometer gemessen. Da es zunächst bei den Versuchen im wesentlichen auf die Änderung des Pigmentgehalts ankam, genügt die in vivo gemessenen Relativwerte. Infolge der Reflexion und Streuung des parallel einfallenden Lichts läßt sich der absolute Pigmentgehalt durch eine Absorptionsmessung in vivo nicht ohne weiteres bestimmen. Vergleichsmessungen an etwa 300 Maispflanzen zeigten, daß die Lage der Extremwerte bei den Absorptionsspektren nahezu konstant ist. Das Absorptionsspektrum grüner Maispflanzen weist zwei Maxima bei 678 und $436\text{ m}\mu$ auf, die den Absorptionen des Chlorophylls a bei 662 und $430\text{ m}\mu$ in Äther entsprechen. Eine Schulter bei $480\text{ m}\mu$ deutet auf die Anwesenheit von Carotinoiden hin. Die Spektren etiolierter Maisblätter zeigen zwischen 600 und $700\text{ m}\mu$ entsprechend der geringen a priori-Konzentration an Protochlorophyll nur ein kleines Maximum zwischen 635 und $650\text{ m}\mu$. Im blauen Bereich treten drei ausgeprägte Maxima bei 480, 450 und $426\text{ m}\mu$ auf, die im wesentlichen auf Carotinoid-Absorptionen zurückzuführen sind. Das Maximum bei $450\text{ m}\mu$ enthält auch noch die Hauptabsorptionsbande des Protochlorophylls, die nach Shibata in etiolierten Bohnenblättern bei $449\text{ m}\mu$ liegt. Zur Bestimmung des relativen Pigmentgehaltes etiolierter Maisblätter wurden folgende Maxima gewählt: Chlorophyll a $678\text{ m}\mu$, Protochlorophyll $650\text{ m}\mu$, Carotinoide $480\text{ m}\mu$.

Die exakte Bestimmung der in den Maisblättern enthaltenen Pigmente wurde dünn-schichtchromatographisch durchgeführt, wobei aus grünen Blättern vier gelbe und zwei grüne Zonen erhalten wurden. Die Dünn-schichtchromatographie der ätherischen Extrakte etiolierter Maisblätter ergab zunächst dieselben vier Carotinoide, die auch in Extrakten grüner Blätter nachgewiesen worden waren, sowie geringe Mengen an Protochlorophyll. Daneben traten im R_F -Bereich der Carotinoide zwei weitere Verbindungen auf. [VB 803]

Die biologische Verwertung des Milchzuckers

K. Wallenfels, Freiburg/BrsG.

GDCh-Ortsverband Frankfurt/Main, am 30. Januar 1964 [1]

1. Lactose kommt in freier Form, so weit wir wissen, nur in der Milch vor. Man kann sie daher als Produkt der Evolution der Säugetiere betrachten. Ihre kompliziert regulierte Verwertung als Kohlenstoffquelle für Colibakterien erscheint dann als Folge des Prozesses der Anpassung eines Symbionten an den Wirt. Man kann annehmen, daß sie vom höheren Organismus nach denselben Prinzipien verwertet wird wie von Bakterien.

2. Die Verwertung der Lactose durch Colibakterien wird genetisch reguliert und durch die Konstitution der lac-Region im Chromosom der Bakterienzelle bestimmt. Diese Region besteht aus den Abschnitten i o z y A, von denen z, y, A Strukturgene [2] repräsentieren und die Synthese von enzymatisch wirksamen Proteinen bewirken. Bisher wurden nur die Produkte des z- und A-Gens, β -Galaktosidase bzw. Galaktosid-Transacetylase isoliert und kristallisiert. Der locus i

[1] Gleichfalls vorgetragen im Institut Pasteur, Paris, am 15. Februar 1964.

steuert die Synthese des Repressors. Geeignete Galaktoside (Induktoren) vermögen die Repression der α -, β -, γ - und A-Aktivität aufzuheben und daher die Enzymsynthese zu induzieren. Durch Strukturveränderung können die Induktoren inaktiviert oder sogar in sehr wirksame Hemmstoffe der Induktion umgewandelt werden.

3. (gemeinsam mit H. V. Rickenberg und B. Müller-Hill). Jedes Produkt eines Gens des lac-Abschnittes hat seine eigene Spezifität für Galaktoside verschiedener chemischer Konstitution. Alle Spezifitäten sind relativ aber stark voneinander verschieden, d. h. gute Induktoren können beispielsweise keine oder schlechte Substrate der Galaktosidase oder Transacetylase sein. Das Zusammenwirken dieser relativen Spezifitäten führt zu einer außerordentlich hohen Spezifität des lac-Systems, denn nur sehr wenige Verbindungen sind gleichzeitig Substrate für alle Aktivitäten.

4. (mit H. Sund, K. Weber, B. Müller-Hill, Ch. Streffer und R. Weil). Das bisher am eingehendsten untersuchte Produkt des lac-Abschnittes des Coli-Chromosoms ist die β -Galaktosidase (Molekulargewicht: 520000). Sie läßt sich mit verschiedenen Methoden in 4 große Untereinheiten (Mol.-Gew. 130000) spalten. Behandlung mit Perameisensäure gibt 12 kleine Untereinheiten (Mol.-Gew. 43000). Die Schwefelbilanz zeigt das Vorhandensein von 84–88 halben Cystin-Resten, von denen sich im denaturierten Zustand 46–48 als freie SH-Gruppen bestimmen lassen. Zwölf freie SH-Gruppen können pro Molekül Galaktosidase alkylert oder mercuriert werden, ohne daß die Aktivität abnimmt. Die weitere Substitution von 6–8 SH-Gruppen führt zur völligen Inaktivierung.

5. (mit P. Schädel, E. Schillinger und W. Hengstenberg). Die Spezifität der β -Galaktosidase ist weitgehend bekannt. Sowohl die Struktur des Aglykons als auch die des Glykons entscheiden die Substratqualität. Der β -verknüpfte Galaktosidrest ist die bisher optimale Glykonstruktur. Substitution an einer der Hydroxylgruppen, Ersatz einer OH-Gruppe durch H oder Epimerisierung setzen die Spaltbarkeit erheblich herab. Beim Aglykon zeigt sich ein starker elektronischer Einfluß auf die Spaltbarkeit: Nitrophenyl ist besser als Phenyl und dieses besser als Alkyl. Ersatz des glykosidischen Sauerstoffs durch Schwefel reduziert die Spaltbarkeit so, daß Thiogalaktoside mit ungünstigem Aglykon praktisch nicht gespalten werden. Nitrophenyl-thiogalaktosid wird eben noch gespalten. Weitere Nitrogruppen erhöhen die Spaltbarkeit erheblich. 2,4,6-Trinitrophenyl- β -D-thiogalaktosid ist nach o-Nitrophenyl-galaktosid das zweitbeste Substrat. Es wird bei pH = 7,6 nicht-enzymatisch langsam zu Pikrinsäure und Thiogalaktose hydrolysiert, während die enzymatische Spaltung beim gleichen pH nur Galaktose und Thiopikrinsäure liefert. Die enzymatische Spaltung verläuft also in der für eine protonenkatalysierte Reaktion erwarteten Weise.

6. (mit G. Kurz). Durch die streng konfigurationsspezifische enzymatische Oxydation der freigesetzten Galaktose mit DPN und Galaktose-Dehydrogenase (*Ps. saccharophila*) läßt sich nachweisen, daß das unmittelbare Produkt der enzymatischen Hydrolyse des Milchzuckers β -Galaktose ist.

7. (mit K. Herrmann). Bei der biochemischen Verwertung der Lactose folgt der Hydrolyse die Phosphorylierung durch Galaktokinase zu α -Galaktose-1-phosphat. Das Substrat dieses Enzyms ist die α -Galaktose. Bei der Prüfung der Frage, ob bei der Galaktoseverwertung die Geschwindigkeit der Mutarotation ebenfalls enzymatisch reguliert werden kann, wurde in Colibakterien eine hohe Aktivität an Aldose-1-epimerase (A-1-E) entdeckt. Das Enzym begleitet β -Galaktosidase bei der Reinigung bis zu hohen Reinheitsgraden und kann durch Umkristallisation abgetrennt werden.

8. (mit G. Seeler und K. Herrmann). Bestimmungen der Aktivität von A-1-E in verschiedenen *E. coli*-Mutanten [2] ($i^{-}z^{+}y^{+}$; $i^{-}z^{+}y^{-}$; $i^{+}z^{+}y^{+}$ mit und ohne Thiomethylgalaktosid als Induktor des lac-Abschnittes) zeigen, daß das Enzym nicht im lac-Abschnitt des *E. coli*-Chromosoms und vermutlich auch nicht im gal-Abschnitt determiniert wird. [VB 800]

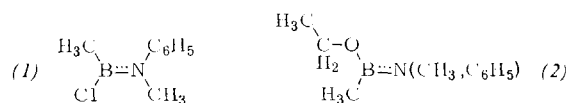
[2] Zur Nomenklatur siehe: P. Starlinger, Angew. Chem. 75, 71 (1963).

Struktur und Eigenschaften phenylierter Aminoborane [1, 2]

H. J. Becher, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 5. Februar 1964

Aus den Dipolmomenten symmetrisch substituierter Aminoborane des Typs $R_2BNR'_2$ ($R = CH_3$ oder Cl , $R' = CH_3$ oder C_6H_5) können Inkremente abgeleitet werden, mit denen sich die Meßergebnisse an unsymmetrisch substituierten Derivaten vom Typ $R_2BN(CH_3, C_6H_5)$ sehr gut erklären lassen. Für beide Rotationsisomeren [3] des $(Cl, CH_3)BN(CH_3, C_6H_5)$ wurde das Dipolmoment berechnet und mit dem gemessenen verglichen. Bei Raumtemperatur ist die Form (1) begünstigt.



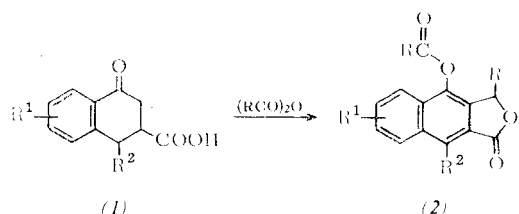
Aus den beobachteten Abschirmeffekten im 1H -NMR-Spektrum von $(CH_3)_2BN(CH_3, C_6H_5)$ und $(CH_3, C_6H_5)BN(CH_3)_2$ wurde der Verdrehungswinkel der Phenylringe gegen die $\>BN$ -Ebene zu annähernd $50 \pm 10^\circ$ berechnet. $(CH_3)_2BN(C_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_2BN(CH_3)_2$ zeigen eine leichte Vergrößerung dieses Winkels. Beim $(CH_3, C_2H_5O)BN(CH_3, C_6H_5)$ wurde durch 1H -NMR-Untersuchung neben der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen cis- und trans-Form die Anordnung (2) als begünstigte Konformation der $B-OC_2H_5$ -Gruppe erkannt. Die Veränderungen der NCH_3 -Signale bei Ersatz von CH_3 am B-Atom durch Cl oder C_2H_5O - zeigen, daß die BN-Bindung dadurch beeinflusst wird. Dies wurde ebenfalls aus den Veränderungen der Schwingungsfrequenzen abgeleitet [2]. [VB 805]

Neue Synthese von Hydroxyphthaliden

A. Sieglitz, München

GDCh-Ortsverband Berlin, am 10. Februar 1964

1-Oxo-tetralin-3-carbonsäuren (1) reagieren mit Carbonsäureanhydriden zu Acyloxyphthaliden (2)



Die Reaktion wurde mit vielen Derivaten von (1), darunter 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthen-1-carbonsäure [4] und 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-3-carbonsäure [5] durchgeführt und gelingt mit zahlreichen Anhydriden aliphatischer, aromatischer, fettaromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren.

[1] H. J. Becher, Angew. Chem. 75, 1107 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 140 (1964).

[2] H. J. Becher u. H. Baechle, Advances Chem. Ser. 42, 71, (1964).

[3] T. Totani, H. Watanabe, T. Nakagawa, O. Ohashi u. M. Kubo, Advances Chem. Ser. 42, 108 (1964).

[4] A. Sieglitz, H. Tröster u. P. Böhme, Chem. Ber. 95, 3013 (1962).

[5] A. Sieglitz u. W. Schidlo, Chem. Ber. 96, 1098 (1963).