

steuert die Synthese des Repressors. Geeignete Galaktoside (Induktoren) vermögen die Repression der α -, β -, γ - und Δ -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. Stroffer 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 alkaliert 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 Thio-galaktoside 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-Abschnitts) zeigen, daß das Enzym nicht im lac-Abschnitt des *E. coli*-Chromosoms und vermutlich auch nicht im gal-Abschnitt determiniert wird. [VB 800]

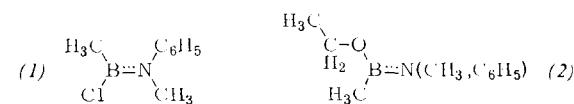
[2] Zur Nomenklatur siehe: P. Starlinger, Angew. Chem. 75, 71 (1963).

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.



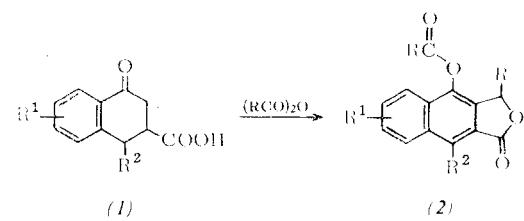
Aus den beobachteten Abschirmeffekten im 1H -NMR-Spektrum von $(CH_3)_2BN(CH_3, C_6H_5)$ und $(CH_3, C_6H_5)BN(CH_3)_2$ wurde der Verdrillungswinkel der Phenylringe gegen die BN^- -Ebene zu annähernd $50 \pm 10^\circ$ berechnet. $(CH_3)_2BN(C_6H_5)_2$ und $(C_6H_5)_2BN(CH_3)_2$ zeigen eine leichte Vergrößerung 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 NCH₃-Signale bei Ersatz von CH₃ am B-Atom durch Cl oder C₂H₅O- 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).

