Nachweis von Acetokinase und Phosphotransacetylase in Hefe und tierischen Organen

O. Dann und *H. Sucker* (Vortr.), Erlangen

Acetokinase katalysiert die Reaktion:

ATP + Acetat ⇌ ADP + Acetylphosphat.

Phosphotransacetylase katalysiert die Reaktion:

Acetylphosphat + CoA ⇌ Acetyl-CoA + Phosphat.

Beide Enzyme wurden bisher in Bakterien festgestellt, während in Hefe und tierischen Organen Acetthiokinase gefunden wurde:

ATP + Acetat + CoA ⇌ AMP + Acetyl-CoA + Pyrophosphat.

Adenylacetat ist dabei das energiereiche Zwischenprodukt. Aus Hefe-, Stubenfliegen- und Blutegel-Acetontrockenpulvern konnte eine durch $F^{\ominus}$-Ionen hemmbare Acetokinase angereichert werden, und ferner ließ sich aus diesen Trockenpulvern und aus Rinderhirn-Acetontrockenpulver nach Abtrennen starker Acetylphosphatase-Aktivitäten Phosphotransacetylase gewinnen, welche im Gegensatz zu bakteriellen Enzymen keine „Arsenolyse" [132] zeigt.

Synthese des trans.trans-Mycomycins

F. Bohlmann und *W. Sucrow* (Vortr.), Berlin

Zum chromophoren System des antibiotisch wirksamen Mycomycins *(1)* gelangt man durch Aluminiumamalgam-Reduktion der Ester *(2)*.

$H(C{\equiv}C)_3{-}(CH{=}CH)_3{-}COOR$ *(2)*

$H(C{\equiv}C)_2{-}CH{=}C{=}CH{-}CH\overset{c}{=}CH{-}CH\overset{t}{=}CH{-}CH_2{-}COOH$ *(1)*

Aus Diacetylen-monomagnesiumbromid und Zinckeschem Aldehyd erhält man nach Allylumlagerung den Aldehyd *(3)*, der mit Brompropiolsäure nach *Cadiot-Chodkiewicz* zur Säure *(4)* gekuppelt wird. *(4)* läßt sich leicht zu *(5)* decarboxylieren, das mit Triphenyl-phospho-alkoxycarbonylmethylenen zu *(2)* (R = CH_3 oder tert.-Butyl, beide Δ^2-cis und -trans) umgesetzt wird.

$$\underset{(3)}{H(C{\equiv}C)_2{-}(CH{=}CH)_2{-}CHO} \rightarrow \underset{(4)}{HOOC{-}(C{\equiv}C)_3{-}(CH{=}CH)_2{-}CHO}$$

$$\rightarrow \underset{(5)}{H(C{\equiv}C)_3{-}(CH{=}CH)_2{-}CHO} \rightarrow (2)$$

Beide Isomere der Ester *(2)* sind in guter Ausbeute zu den trans.trans-Mycomycinestern *(6)* reduzierbar.

$H(C{\equiv}C)_2{-}CH{=}C{=}CH{-}(CH{=}CH)_2{-}CH_2{-}COOR$ *(6)*

(6) (R = tert.-Butyl) konnte nicht kristallin erhalten werden und lieferte bei der sauren Hydrolyse trans.trans-Mycomycin *(6)*, R = H, das alkalistabiler ist als der Naturstoff *(1)*. *(6)*, R = CH_3, ist kristallin und ähnelt dem Methylester von *(1)*. *(6)*, R = H, geht mit Alkali in Isomycomycin über; *(6)*, R = CH_3, bildet *(7)*, das auch unabhängig synthetisiert wurde.

$H(C{\equiv}C)_2{-}(CH{=}CH)_4{-}COOCH_3$ *(7)*

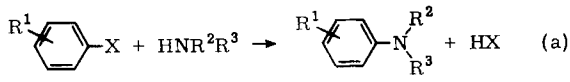
[132] Unter „Arsenolyse" versteht man die durch Arsenat-Anion katalysierte, CoA, $K^{\oplus}$ und Phosphotransacetylase bedürfende Hydrolyse des Acetylphosphats, wobei instabiles Acetylarsenat als Zwischenprodukt angenommen werden darf:

Acetyl-CoA + Arsenat → (Acetylarsenat) | CoA
↓ H_2O
Acetat + Arsenat

Gesetzmäßigkeiten der nucleophilen aromatischen Substitution

H. Suhr, Tübingen

An Reaktionen vom Typ (a) mit aromatischen Verbindungen



(a)

und vergleichbaren Heterocyclen wurden untersucht, welchen Einfluß das Lösungsmittel, die aktivierenden Substituenten R^1, die austretende Gruppe X und die Substituenten am Amin auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Polare Lösungsmittel begünstigen die Reaktion und ergeben oft Steigerungen der Geschwindigkeit um mehrere Zehnerpotenzen (z.B. RGK der Umsetzung von 4-Nitrofluorbenzol mit Piperidin bei 50 °C in Benzol $1{\cdot}10^{-6}$, Anisol $9{\cdot}10^{-6}$, Methyläthylketon $220{\cdot}10^{-6}$, Acetonitril $1150{\cdot}10^{-6}$, Dimethylsulfoxyd $27400{\cdot}10^{-6}$ $sec^{-1}Mol^{-1}l$). In den meisten Lösungsmitteln wird der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante durch

$$\log_k = C\,\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

gegeben. In Alkoholen verlaufen die Reaktionen langsamer als man es auf Grund der Polarität erwarten sollte, in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd wesentlich schneller.

Der Einfluß des aktivierenden Substituenten wurde an parasubstituierten Fluorbenzolen untersucht. Die Ergebnisse können durch die Hammett-Beziehung mit einem ρ-Wert von 9,1 dargestellt werden. Die austretende Gruppe beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls stark, wie Umsetzungen an 4-Nitroverbindungen ergaben (z.B. relative Austrittsgeschwindigkeiten bezogen auf Cl = 1 : F = 400, NO_2 = 8,7, J = 0,26, OC_6H_5 = 0,030, OCH_3 = 0,0017).

Die Reaktivitäten der Amine werden in hohem Maße durch sterische und induktive Effekte beeinflußt. An geeigneten Systemen, wie Dialkylaminen bzw. substituierten Anilinen, lassen sich beide Einflüsse unabhängig voneinander untersuchen, bei den meisten Aminen überlagern sie sich. Es zeigt sich jedoch, daß die Summe beider Einfluüsse praktisch konstant und unabhängig von der verwendeten aromatischen Verbindung ist.

Die bei der Umsetzung von 4-Nitrofluorbenzol mit zahlreichen Aminen gefundenen relativen Geschwindigkeiten gelten auch für die Reaktion dieser Amine mit anderen Verbindungen, unabhängig davon, ob die aktivierende Gruppe, die austretende Gruppe, Lösungsmittel oder Temperatur verändert werden. Sie gelten ferner bei Halogenpyridinen, Halogenpyridin-N-oxyd und Chinolin-Derivaten. Diese Erscheinung ermöglicht es, ein großes Gebiet nucleophiler aromatischer Substitutionen in einfachen Gleichungen zusammenzufassen, sowie die Geschwindigkeit unbekannter Reaktionen vorherzusagen.

Reversibilität der Dissoziation in die Polypeptidketten bei Glutaminsäuredehydrogenase aus Rinderleber

H. Sund, Freiburg/Br.

[Erscheint demnächst als Zuschrift in der Angewandten Chemie.]

Durch Salzschmelzen katalysierte Reaktionen: Veresterung, Äther-Spaltung und Polysiloxan-Darstellung

W. Sundermeyer, Göttingen

[Vgl. Chem. Ber. *97*, 1069–1074 (1964).]