

rer, fünf- bis zehnmal höherer Gehalt an DPN-GluDH ein. Wie die Abbildung zeigt, findet der Übergang von geringer zu hoher Synthesegeschwindigkeit des Enzyms oszillierend statt. Die Oszillationen treten wahrscheinlich auf, weil die Enzymsynthese durch das als „Corepressor“ wirksame NH_4^+ rückgekoppelt ist. Der Übergang findet nicht sprunghaft oder asymptotisch statt, weil der Rückkopplungskreis mit Verzögerung arbeitet. Die Verzögerung wird besonders durch zwei Faktoren bedingt: 1. NH_4^+ wird – entsprechend der Vermehrung von DPN-GluDH – nur langsam aus Glutaminsäure freigesetzt; 2. freies NH_4^+ häuft sich erst an, wenn die NH_4^+ -abhängigen Stickstoff-Reserven aufgefüllt sind. Dafür spricht unser Befund, daß Oszillationen nur dann auftreten, wenn man an Stickstoff verarmte Hefezellen für den Versuch verwendet.

Während die Frequenz der für DPNH [5,6] und Gärungs-metaboliten [7] beobachteten Oszillationen im Bereich von 1 min^{-1} liegt, beträgt sie bei der Enzymsynthese $0,1\text{--}0,2 \text{ h}^{-1}$. Derartige Oszillationen könnten am Mechanismus von „biologischen Uhren“ [8] beteiligt sein, deren Periodizität im Bereich von Stunden und Tagen liegt.

Eingegangen am 19. Oktober 1964 [Z 847]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung danken wir für Beihilfen.

[2] Glutaminsäure-Dehydrogenase katalysiert die Reaktion L-Glutamat + H_2O + DPN \rightleftharpoons α -Ketoglutarat + NH_4^+ + DPNH.

[3] H. Holzer u. G. Hierholzer, Biochim. biophysica Acta 77, 329 (1963).

[4] G. Hierholzer u. H. Holzer, Biochem. Z. 339, 175 (1963).

[5] B. Chance, R. W. Estabrook u. A. Ghosh, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 1244 (1964).

[6] B. Chance in W. D. McElroy u. B. Glass: Mechanism of Enzyme Action. John Hopkins Press, Baltimore 1954, S. 399.

[7] H. Holzer u. R. Freytag-Hilf, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 316, 7 (1959).

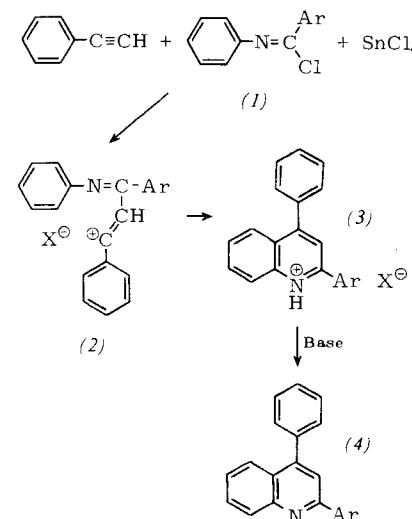
[8] Cold Spring Harbor Symp. quantitat. Biol. 25 (1960).

Neue Synthese von Chinolinderivaten

Von Dr. Richard R. Schmidt

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die große Reaktionsfähigkeit des Phenylacetylen bei der Umsetzung mit aromatischen Säurechloriden und Lewis-Säuren [1,2] ließ bei Verwendung von aromatischen N-Phenyl-imidchloriden (1) die Bildung von 2,4,6-Triaryl-N-phenylpyridinium-Verbindungen erwarten. Der Reaktionsverlauf



entsprach jedoch der von Meerwein [3] gefundenen Chinolinsynthese und es entstanden Chinolinium-Salze (3). Die elektrophile Substitution am Phenylkern verläuft offensichtlich schneller als die weitere Addition eines Phenylacetylen-Moleküls an das zu erwartende Zwischenprodukt (2).

	Ar	Fp [°C]	Ausb. [%] bez. auf (1)
(4a)	Phenyl	112 [4]	56
(4b)	p-Tolyl	106	68
(4c)	p-Chlorophenyl	104	69
(4d)	p-Nitrophenyl	160	70

Die Reaktion wurde in wasserfreiem Chloroform durchgeführt; sie ist stark exotherm. Phenylacetylen wurde daher so zum Reaktionsgemisch gegeben, daß das Chloroform leicht siedete. Nach dem Erkalten wurde das Chinolinium-Salz (3) abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und mit halbkonzentriertem Ammoniak behandelt. Das gebildete Chinolin-Derivat (4) wurde mit Toluol extrahiert. Durch Vergleich von (4a) mit authentischem 2,4-Diphenylchinolin [4] konnte der Reaktionsverlauf bewiesen werden.

Eingegangen am 23. Oktober 1964 [Z 853]

[1] R. R. Schmidt, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 387 (1964).

[2] R. R. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

[3] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Nentwig, Chem. Ber. 89, 224 (1956).

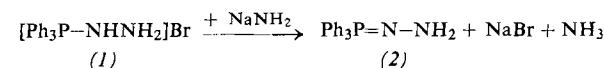
[4] C. Beyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1772 (1887).

Triphenylphosphinazin [1]

Von Prof. Dr. R. Appel und Dr. R. Schöllhorn

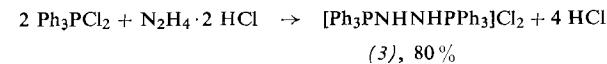
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Die Einwirkung von Triphenylphosphin-dibromid auf Hydrazin [2] liefert das Hydrazino-triphenylphosphoniumbromid (1). Von Zimmer [3] und gleichzeitig von uns [4] wurde beobachtet, daß bei der Deprotonierung von (1) mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak das gelbe N-Amino-triphenylphosphinimin (2), Fp = 116–120 °C (Zers.), entsteht, das formal auch als Triphenylphosphinhydrazone bezeichnet werden kann.



Die Verbindung (2) reagiert mit Ketonen nicht zu Phosphazinen, sondern es bilden sich unter Sauerstoffs austausch Phosphinoxyl und Ketonhydrazone.

Wir fanden, daß auch die zweite NH₂-Gruppe des Hydrazins mit Triphenylphosphin-dihalogeniden reagiert, wenn diese mit Hydraziniumchlorid trocken auf 180–200 °C erhitzt werden.



Oberhalb des Schmelzpunktes (265 °C) zerstellt sich (3) quantitativ zu Triphenylphosphin, Stickstoff und Chlorwasserstoff. Die Deprotonierung von (3) mit starken Basen, wie Alkaliamiden oder K-tert. Butylat, führt zum Triphenylphosphinazin (4). Auch die Oxydation von (2) mit elementarem Brom ergibt (4).

