

Reihenfolge Leber, Herz, Hirn fand der Autor in abnehmender Konzentration thermostabile, dialysierbare Katalase-Inhibitoren. In den Zellen dieser Organe verteilen sich die Inhibitoren abnehmend auf Mitochondrien, Zellkern und Zellmembran.

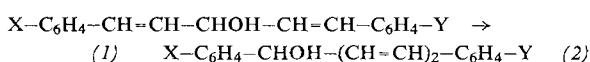
Über den chemischen Charakter dieser Inhibitoren ist aber nichts bekannt. Als Katalase-Inhibitoren bekannter Konstitution wurden drei Gruppen unterschieden: Diphenole, Stoffwechselprodukte des Tryptophans und 5-Hydroxytryptophans sowie quartäre Ammonium-Verbindungen. Zur zweiten Gruppe gehören u.a. Tryptamin und Serotonin, die als Substrate der Aminoxydase auftreten. Als Hemmstoffe für Aminoxydase wurden neben den länger bekannten Hydraziden Jodederivate des Noradrenalins und Tyramins beschrieben. Es muß angenommen werden, daß auch aminoxydase-hemmende Stoffe in Zellextrakten vorkommen. [VB 902]

Darstellung und Umlagerung von Distyrylmethanolen und ein neuer Weg zu Reduktonen

G. Hesse, Erlangen

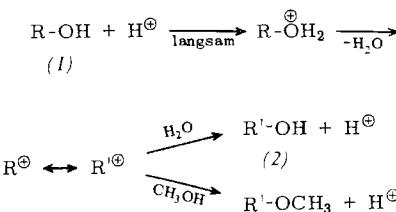
GDCh-Ortsverband Saar, am 22. Januar 1965 in Saarbrücken

Die Alkohole (1a)–(1d) wurden



(a): X=Y=H; (b): X=Y=OCH₃; (c): X=Y=Cl;
(d): X=H, Y=OCH₃

aus den Dibenzylidenacetonen mit NaBH₄ erhalten [1]. Die Reduktion verläuft um so langsamer, je elektronenreicher das Allylsystem ist. Bei Verbindungen mit X=Y=N(CH₃)₂ greift NaBH₄ nicht mehr an; mit LiAlH₄ erhält man unter Eliminierung der Hydroxygruppe 1,5-Bis-(p-dimethylamino-phenyl)-1,3-pentadien. Mit Säuren oder aktiviertem Aluminiumoxyd tritt eine Allylumlagerung der Alkohole (1) zu den Alkoholen (2) ein. Sie ist bezogen auf die Alkoholkonzentration 1. Ordnung; die Geschwindigkeitskonstanten sind proportional der H[⊕]-Ionenaktivität. In Methanol erhält man die Methyläther von (2). In Dioxan oder Methanol mit je 20% Wasser verläuft die Umlagerung 10-mal langsamer als in den reinen Lösungsmitteln; bei höherem Wassergehalt nimmt die Umlagerungsgeschwindigkeit wieder zu. (1c) wird langsamer, (1b) und (1d) werden rascher umgelagert als (1a); dies entspricht der Basizität der Hydroxygruppe. Folgender Reaktionsablauf ist wahrscheinlich:



Durch einen Kunstgriff gelingt es, die (farbigen) Carboniumionen während der Umlagerung sichtbar zu machen. Wird die Umlagerung in absolutem Benzol mit saurem, wasserfreiem Kieselgel durchgeführt, bleiben die Partner der Endstufe – Wasser und R'– kurz Zeit an räumlich getrennten Stellen sorbiert, bevor sie miteinander reagieren. – Distyrylmethane absorbieren Sauerstoff nach einer langen Induktionsperiode, die durch Zusatz von Dibenzoylperoxyd aufgehoben werden kann. Die Haltbarkeit der Präparate steigt in der Reihenfolge (1b)<(1d)<(1a)<(1c).

(1c) gibt durch Ozonolyse und folgende katalytische Hydrierung Trioseredukton. In orientierenden Versuchen [2] wurde auch die Bildung der Reduktinsäuren aus Dibenzylidencyclopentanol und -hexanol nachgewiesen. [VB 909]

[1] Nach Arbeiten mit P. Thieme.

[2] Nach Arbeiten mit E. Bayer.

Untersuchungen über ein oszillierendes Gärungssystem aus Hefe

B. Hess, Heidelberg

Biochemisches Kolloquium, Gießen am 29. Januar 1965

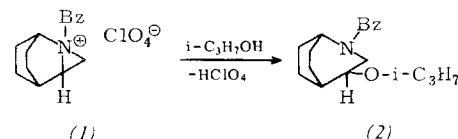
Die Gärung von *Saccharomyces-Carlsbergensis* (Inositol-Mangelmutante) geht bei Ausschaltung der oxydativen Phosphorylierung in Oszillationen über. Durch schonende Hochdruckextraktion oder Ultraschallbehandlung läßt sich das oszillierende System in einen homogenen, zellfreien Zustand hoher Konzentration überführen. Durch Erwärmen oder durch Zusatz von Glucose-6-phosphat wird es in Oszillationen mit einer Periode von $\approx 0,1 \text{ min}^{-1}$, einem Dämpfungs faktor von 1,1–1,4 und einem Q-Wert von 4–6 bei 25 °C versetzt. Die Analyse des Enzymverteilungsmusters ergibt alle bekannten Komponenten der Gärung mit einer relativ geringen Aktivität an Phosphofruktokinase. Das Metabolit muster des kalten Extraktes (+2 °C) zeigt die Proportionen und Spiegel einer fast eingefrorenen Gärung mit einer relativ hohen Magnesiumkonzentration sowie einem Gehalt an Pyridinnucleotid, welcher zu 48 % an den Oszillationen teilnimmt. Das übrige Metabolitmuster entspricht den für eine Rückkopplungskontrolle der Phosphofruktokinase und des Glyceraldehyd-3-phosphatdehydrogenase/Phosphoglyceratkinase-Systems notwendigen Konzentrationen. Die teilweise sinusförmigen Wellenzüge können durch Zusatz von Substraten und Stoffwechselzwischenprodukten, zum Teil mit Phasenverschiebung, beeinflußt werden. Zusätze von reinen Gärungsenzymen führen zu Verschiebungen der stationären Gleichgewichte der an der Oszillation beteiligten Komponenten. Zusätze von Phosphoglyceratkinase, Phosphoglycerat mutase und Enolase führen bei Verdoppelung des endogenen Enzymgehaltes zu einer Erhöhung der Frequenz und Stabilisierung der Oszillationen. Ihre Wirksamkeit nimmt in der genannten Reihenfolge ab, wobei der mittlere Redoxzustand des Pyridinnucleotids mehr auf die oxydierte Seite verschoben wird. Umgekehrt bewirkt der Zusatz von hochgereinigter Phosphofruktokinase eine Frequenzzunahme und Verschiebung des mittleren Redoxzustandes des Pyridinnucleotid-Systems zur reduzierten Seite. Die Befunde zeigen das kooperative Wirken der glykolytischen Enzyme während der Oszillation. Es ist zu vermuten, daß es sich bei der Oszillation um ein Phänomen handelt, das in vielen Zellarten induziert werden kann und das für periodische biologische Prozesse von Bedeutung ist. [VB 911]

Untersuchungen an N-haltigen Brückensystems

Waldemar Schneider, Karlsruhe

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 18. Februar 1965

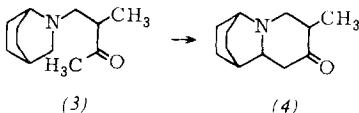
Tertiäre Isochinuclidine werden durch Dehydrierung mit Quecksilber(II)-acetat in Abhängigkeit vom Substituenten am Stickstoff entalkyliert oder in Imoniumsalze übergeführt [1]. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das N-Benzyl-imoniumsalz entsteht das tricyclische Aziridiniumsalz (1), das mit Isopropanol zu (2) reagiert:



Isochinuclidin liefert mit Formaldehyd und CH-aciden Verbindungen Mannichbasen, z. B. (3); bei der Dehydrierung mit Quecksilber(II)-acetat wird (3) zu (4) cyclisiert.

Nortropinon als N-Acetylverbindung läßt sich über die Di-cyanmethylen-Verbindung (Ausb. 70 %) durch Verseifung, Hydrierung und Veresterung in Nortropanyl-3-essigsäure-

[1] Vgl. W. Schneider, Angew. Chem. 76, 605 (1964).



äthylester überführen, welcher α -Konfiguration besitzt und nicht für Ringschlußreaktionen zu Chinuclidinderivaten brauchbar ist. N-Acetyl-pseudopelletierin liefert die Dicyanmethylen-Verbindung in nur 14-proz. Ausbeute, was auf die verringerte Reaktionsfähigkeit am C-3 infolge sterischer Effekte hindeutet.

1.2.6-Trimethyl-4-piperidon wird wie Nortropinon über die entsprechenden Zwischenstufen in 1.2.6-Trimethylpiperidin-4-ylmalonester oder -essigsäureäthylester übergeführt. Das über den entsprechenden Alkohol erhältliche 1.2.6-Trimethylpiperidin-4-yläthylchlorid cyclisiert zum 1.2.6-Trimethyl-chinuclidinium-Salz. [VB 915]

Neues zur Kochschen Carbonsäuresynthese

K. E. Möller, Mülheim/Ruhr

GDCh-Ortsverband Marl/Kr. Recklinghausen,
am 3. März 1965

Die Anlagerung von CO und CH_3OH an cyclische Monolefine in Gegenwart von $\text{H}[\text{BF}_3 \cdot \text{OCH}_3]$ als Katalysator [1] führt im Fall des Cyclooctens, Cyclononens und Cyclodecens nicht zu den zu erwartenden Methylestern der sekundären Cycloalkancarbonsäuren. Es entstehen vielmehr unter Ringverengung die Methylester der tertiären 1-Alkyl-cycloalkancarbonsäuren. Das bei der protonen-katalysierten Reaktion zunächst entstehende sekundäre Cycloalkyl-Kation isomerisiert demnach zu tertiären Alkyl-cycloalkyl-Kationen, bevor es mit CO reagiert. Da die Stabilität tertiärer Carboonium-Ionen im Vergleich zu der sekundärer Carboonium-Ionen größer ist, sollte die von 1-Methylcycloalkenen ausgehende Kochsche Carbonsäuresynthese unter Erhalt des Ringsystems zu tertiären 1-Methyl-cycloalkancarbonsäuren führen. Es wurden daher alle 1-Methylcycloalkene von 1-Methylclobuten bis zum 1-Methylcyclododecen bei einem CO-Druck von 150 atm und 15 °C in Gegenwart von $\text{H}[\text{BF}_3 \cdot \text{OCH}_3]$ umgesetzt. In allen Fällen entstanden die Methylester der erwarteten 1-Methylcycloalkancarbonsäuren. Nach der nur 10-proz. Ausbeute an 1-Methylcyclonan-carbonsäure-methylester im Isomergemisch zu schließen, besitzt der 9-Ring unter den genannten Bedingungen offensichtlich die geringste Stabilität; es folgen der 8-Ring und der 7-Ring mit 50- bzw. 60-proz. Ausbeute. Alle anderen Methylcycloalkene reagieren ausschließlich oder mindestens zu über 90 % zu den 1-Methyl-cycloalkancarbonsäure-methylestern. [VB 921]

Zur Chemie amphoterer Oxyde

R. Hoppe, Münster

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg,
am 17. Dezember 1964 in Tübingen

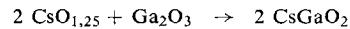
Amphotere Metalloxyde können sowohl mit „sauren“ Nicht-metallocyden [z. B.: $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 = \text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$] wie auch mit „basischen“ Metallocyden [z. B.: $\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2 \text{NaTiO}_2$] reagieren. Über diejenigen ternären Oxyde der Alkalimetalle, die wie NaTiO_2 in diese Gruppe von Verbindungen gehören, ist man noch immer unzureichend unterrichtet.

Zahlreiche neue Oxyde wurden dargestellt, die nach ihrer Kristallstruktur Übergänge zwischen den Grenztypen „Mischoxyd“ und „Oxokomplex“ darstellen. Von diesen seien hier besonders erwähnt [*]:

[1] K. E. Möller, Angew. Chem. 75, 1122 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 148 (1964).

[*] Mitarbeiter: Dr. E. Vielhaber.

Die bislang unbekannten Oxogallate KGaO_2 , RbGaO_2 und CsGaO_2 , z. B. nach



bei 400–450 °C in 20–24 h unter trockenem N_2 dargestellt, sind farblose, gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Pulver.

Die Kristallstruktur von KGaO_2 wurde an Einkristallen mit Hilfe von Fourier-Methoden aufgeklärt. KGaO_2 kristallisiert pseudokubisch, orthorhombisch mit $a = 5,515 \text{ \AA}$, $b = 11,076 \text{ \AA}$ und $c = 15,818 \text{ \AA}$ mit $Z = 16$ Formeleinheiten pro Elementarzelle [$d_{\text{r}\ddot{\text{o}}} = 3,87$ und $d_{\text{pyk}} = 3,78 \text{ g \cdot cm}^{-3}$] in der Raumgruppe $D_{2h}^{15}\text{-Pbca}$. Alle Teilchen besetzen die Punktlage 8(c) mit folgenden vorläufigen Parameterwerten:

	$x =$	$y =$	$z =$	$-B =$
Ga_1	0,260	0,008	0,189	0,59
Ga_2	0,279	0,264	0,065	0,68
K_1	0,749	0,014	0,062	1,71
K_2	0,796	0,264	0,186	1,12
O_1	0,578	0,298	0,014	2,46
O_2	0,170	0,404	0,100	0,46
O_3	0,286	0,173	0,155	1,75
O_4	0,905	0,479	0,224	2,77

Von 976 möglichen Reflexen (0kl) bis (4kl) wurden 663 beobachtet; Mo-K_α -Strahlung; I_0 photometrisch bestimmt aus „integrierten“ Weissenberg-Aufnahmen, $R = 0,15_3$ und $R' = 0,25$.

KGaO_2 ist die erste Verbindung der KFeO_2 -Strukturfamilie mit sicher belegter Struktur. Nach Pulveraufnahmen gehören zu ihr die kubischen oder pseudokubischen Verbindungen KFeO_2 ($a = 7,958 \text{ \AA}$) [1], RbFeO_2 ($a = 8,10 \text{ \AA}$) [2], CsFeO_2 ($a = 8,32 \text{ \AA}$) [2], KAlO_2 ($a = 7,79 \text{ \AA}$) [3], RbAlO_2 ($a = 7,73 \text{ \AA}$) [4], CsAlO_2 ($a = 8,10 \text{ \AA}$) [4], RbGaO_2 (rhombisch, $a = 6,64 \text{ \AA}$, $b = 11,37 \text{ \AA}$, $c = 16,19 \text{ \AA}$, isotyp mit KGaO_2) [4], CsGaO_2 (rhombisch, $a = 5,83 \text{ \AA}$, $b = 11,68 \text{ \AA}$, $c = 16,50 \text{ \AA}$, vielleicht isotyp mit KGaO_2 , möglicherweise auch kubisch mit $a = 16,50 \text{ \AA}$) [4] sowie nach Einkristalluntersuchungen das kubische CsScO_2 ($a = 17,45 \text{ \AA}$) [4].

Es liegt hier, wie nach Pulveraufnahmen bereits vermutet, eine „aufgefüllte Gerüststruktur“ vom β -Cristobalit-Typ vor. Abstände beim KGaO_2 : $\text{Ga-O} = 1,68\text{--}1,95 \text{ \AA}$ ($4\times$); $\text{K-O} = 2,53\text{--}3,52 \text{ \AA}$ ($8\times$).

NaGaO_2 [5] tritt in zwei Modifikationen auf; die Tieftemperaturform (α) gehört nach Einkristalluntersuchungen zum β - NaFeO_2 -Typ, ist also eine Ordnungsvariante des Wurtzit-Typs. In der rhombischen Elementarzelle mit $a = 5,301 \text{ \AA}$, $b = 5,519 \text{ \AA}$, $c = 7,201 \text{ \AA}$; Raumgruppe $C_{2v}^0\text{-P}2_1\text{nb}$, sind vier Formeleinheiten vorhanden, alle Teilchen besetzen die Punktlage 4(a), mit den Parameterwerten:

	$x =$	$y =$	$z =$	$-B =$
Na	0,240	0,410	0,126	2,70
Ga	0,746	0,061	0,123	1,05
O_1	(0,81)	0,395	0,173	1,70
O_2	0,418	0,060	0,102	1,60

38 von 49 möglichen Reflexen (0kl) mit $R = 0,12$ und $R' = 0,14$, sowie 26 von 28 möglichen Reflexen (00l) mit $R = 0,10_7$ und $R' = 0,10_7$ wurden beobachtet, Cu-K_α -Strahlung; „integrierte“ Weissenberg-Aufnahmen, photometrisch bestimmte I_0 . Abstände: $\text{Ga-O} = 1,75\text{--}1,98 \text{ \AA}$ ($4\times$); $\text{Na-O} = 2,16\text{--}2,43 \text{ \AA}$ ($4\times$). Die Verfeinerung ist im Gange [$x(\text{O}_1)$ noch unsicher]; $\beta\text{-NaGaO}_2$, aus $\alpha\text{-NaGaO}_2$ durch Erhitzen darstellbar, kristallisiert nach Pulveraufnahmen analog dem KGaO_2 . [VB 914]

[1] S. Hilpert u. A. Lindner, Z. physik. Chem. B 22, 395 (1933).

[2] C.-J. Brendel, G. Wehrmeyer u. W. Klemm, unveröffentlicht; vgl. G. Wehrmeyer, Dissertation, Universität Münster, 1959.

[3] L.T. Brownmiller, Amer. J. Sci. 29, 260 (1935); T. F. W. Barth, J. chem. Physics 3, 323 (1935).

[4] Eigene Untersuchungen.

[5] Zuerst dargestellt von B. N. Iwanow-Emin u. J. I. Rabowik, J. allg. Chem. (russ.) 17, 1061 (1947).