

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.

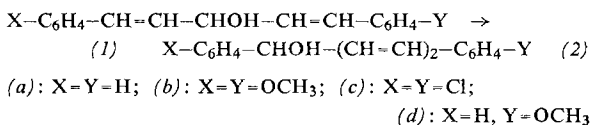
Über den chemischen Charakter dieser Inhibitoren ist aber nichts bekannt. Als Katalase-Inhibitoren bekannter Konstitution wurden drei Gruppen unterschieden: Diphenole, Stoffwechselprodukte des Tryptophans und 5-Hydroxytryptophans sowie quartäre Ammonium-Verbindungen. Zur zweiten Gruppe gehören u. a.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

Darstellung und Umlagerung von Distyrylmethanolen und ein neuer Weg zu Reduktonen

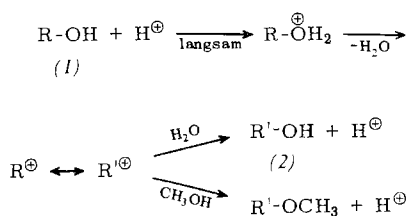
G. Hesse, Erlangen

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

Die Alkohole (1a)–(1d) wurden



aus den Dibenzylidenacetonen mit NaBH_4 erhalten [1]. Die Reduktion verläuft um so langsamer, je elektronenreicher das Allylsystem ist. Bei Verbindungen mit $\text{X}=\text{Y}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ greift NaBH_4 nicht mehr an; mit LiAlH_4 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^\oplus -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^\oplus – kurze Zeit an räumlich getrennten Stellen sorbiert, bevor sie miteinander reagieren. – Distyrylmethanole 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

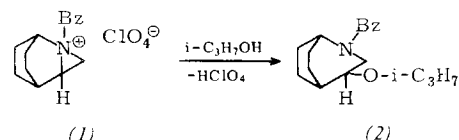
Die Gärung von *Saccharomyces-Carlbergensis* (Inositol-Mangelmutante) geht bei Ausschaltung der oxydativen Phosphorylierung in Oszillationen über. Durch schonende Hochdruckextraktion oder Ultraschallbehandlung läßt sich das oszillierende System in einen homogenen, zellfreien Zustand hoher Konzentration 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 Dämpfungsfaktor 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 Metabolitmuster des kalten Extraktes ($+2^\circ\text{C}$) 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 Rückkoppelungskontrolle der Phosphofruktokinase und des Glycerinaldehyd-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, Phosphoglyceratmutase 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 Pyridinnucleotidsystems 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 Brückenringssystemen

Waldemar Schneider, Karlsruhe

Karlsruher Chemische Gesellschaft, am 18. Februar 1965

Tertiäre Isochinulidine 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-Benzylimoniumsalz entsteht das tricyclische Aziridiniumsalz (1), das mit Isopropanol zu (2) reagiert:



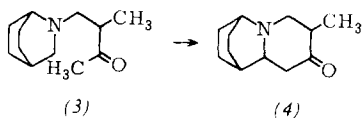
(1)

(2)

Isochinulidin 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 Dicyanmethylen-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-Trimethylchinuclidinium-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 CH₃OH an cyclische Monoolefine in Gegenwart von H[BF₃·OCH₃] als Katalysator [1] führt im Fall des Cyclooctens, Cyclononens und Cyclododecens 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 Carbonium-Ionen im Vergleich zu der sekundärer Carbonium-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-Methylcyclobuten bis zum 1-Methylcyclododecen bei einem CO-Druck von 150 at und 15 °C in Gegenwart von H[BF₃·OCH₃] umgesetzt. In allen Fällen entstanden die Methylester der erwarteten 1-Methylcycloalkancarbonsäuren. Nach der nur 10-proz. Ausbeute an 1-Methylcyclononancarbonsäure-methylester im Isomerengemisch 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

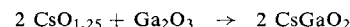
Amphotere Metalloxyde können sowohl mit „sauren“ Nicht-metalloxyden [z. B.: Ti₂O₃ + 3 SO₃ = Ti₂(SO₄)₃] wie auch mit „basischen“ Metalloxyden [z. B.: Ti₂O₃ + Na₂O = 2 NaTiO₂] reagieren. Über diejenigen ternären Oxyde der Alkalimetalle, die wie NaTiO₂ in diese Gruppe von Verbindungen gehören, ist man noch 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. Viellhaber.

Die bislang unbekannten Oxogallate KGaO₂, RbGaO₂ und CsGaO₂, z. B. nach



bei 400–450 °C in 20–24 h unter trockenem N₂ dargestellt, sind farblose, gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindliche Pulver.

Die Kristallstruktur von KGaO₂ wurde an Einkristallen mit Hilfe von Fourier-Methoden aufgeklärt. KGaO₂ kristallisiert pseudokubisch, orthorhombisch mit a = 5,51₅ Å, b = 11,07₆ Å und c = 15,81₈ Å mit Z = 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle [d_{rö} = 3,87 und d_{pyk} = 3,78 g·cm⁻³] in der Raumgruppe D_{2h}¹⁵-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; I₀ photometrisch bestimmt aus „integrierten“ Weissenberg-Aufnahmen, R=0,15₃ und R'=0,25.

KGaO₂ ist die erste Verbindung der KFeO₂-Strukturfamilie mit sicher belegter Struktur. Nach Pulveraufnahmen gehören zu ihr die kubischen oder pseudokubischen Verbindungen KFeO₂ (a = 7,95₈ Å) [1], RbFeO₂ (a = 8,10 Å) [2], CsFeO₂ (a = 8,32 Å) [2], KAlO₂ (a = 7,79 Å) [3], RbAlO₂ (a = 7,73 Å) [4], CsAlO₂ (a = 8,10 Å) [4], RbGaO₂ (rhombisch, a = 5,64 Å, b = 11,37 Å, c = 16,19 Å, isotyp mit KGaO₂) [4], CsGaO₂ (rhombisch, a = 5,83 Å, b = 11,68 Å, c = 16,50 Å, vielleicht isotyp mit KGaO₂, möglicherweise auch kubisch mit a = 16,50 Å) [4] sowie nach Einkristalluntersuchungen das kubische CsScO₂ (a = 17,45 Å) [4].

Es liegt hier, wie nach Pulveraufnahmen bereits vermutet, eine „aufgefüllte Gerüststruktur“ vom β-Cristobalit-Typ vor. Abstände beim KGaO₂: Ga–O = 1,68–1,95 Å (4×); K–O = 2,53–3,52 Å (8×).

NaGaO₂ [5] tritt in zwei Modifikationen auf; die Tieftemperaturform (α) gehört nach Einkristalluntersuchungen zum β-NaFeO₂-Typ, ist also eine Ordnungsvariante des Wurtzit-Typs. In der rhombischen Elementarzelle mit a = 5,30₁ Å, b = 5,51₉ Å, c = 7,20₁ Å; Raumgruppe C_{2v}²-P2₁nb, 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 (h0l) mit R = 0,10₇ und R' = 0,10₇ wurden beobachtet, Cu-K_α-Strahlung; „integrierte“ Weissenberg-Aufnahmen, photometrisch bestimmte I₀. Abstände: Ga–O = 1,75–1,98 Å (4×); Na–O = 2,16–2,43 Å (4×). Die Verfeinerung ist im Gange [x(O₁) noch unsicher]; β-NaGaO₂, aus α-NaGaO₂ durch Erhitzen darstellbar, kristallisiert nach Pulveraufnahmen analog dem KGaO₂. [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).