

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.

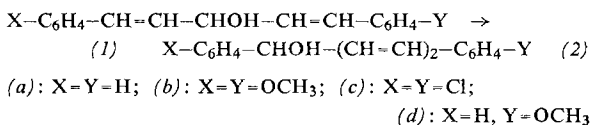
Über den chemischen Charakter dieser Inhibitoren ist aber nichts bekannt. Als Katalase-Inhibitoren bekannter Konstitution wurden drei Gruppen unterschieden: Diphenole, Stoffwechselprodukte des Tryptophans und 5-Hydroxytryptophans sowie quartäre Ammonium-Verbindungen. Zur zweiten Gruppe gehören u. a. 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

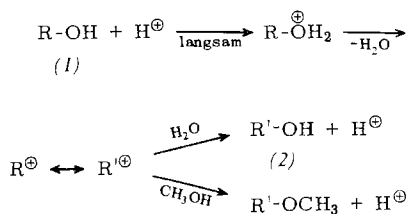
G. Hesse, Erlangen

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 $X=Y=N(CH_3)_2$ 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^+ -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'^+ – 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

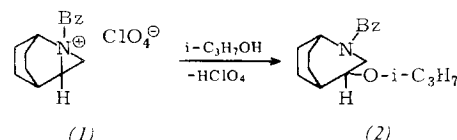
Die Gärung von *Saccharomyces-Carlbergensis* (Inositol-Mangelmutante) geht bei Ausschaltung der oxydativen Phosphorylierung in Oszillationen über. Durch schonende Hochdruckextraktion oder Ultraschallbehandlung läßt sich das oszillierende System in einen homogenen, zellfreien Zustand hoher Konzentration 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 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-Benzylimoniumsalz 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 Dicyanmethylen-Verbindung (Ausb. 70%) durch Verseifung, Hydrierung und Veresterung in Nortropanyl-3-essigsäure-

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