

c) Siderochrome ohne nachweisbare biologische Aktivität, z.B. Ferrichrom A.

Die Sideramine aus Pilzen enthalten sämtlich drei Ornithin-Bausteine, deren δ -Aminogruppen hydroxyliert und acyliert sind. Die Variation besteht einerseits in der Verknüpfung der drei Ornithinreste, z.B. durch drei Glycinreste zu einem Hexapeptid, wobei die Glycinreste zum Teil durch Serin ersetzt sein können, und andererseits in der Säurekomponente (Essigsäure, oder *cis*- respektive *trans*-Anhydromevalonsäure).

Die biologische Bedeutung der Sideramine ist noch unklar. Hypothesen gelten einerseits einem Einfluß auf den Eisen-transport und andererseits einer „Coenzym“-Wirkung beim Eiseneinbau in Fe-haltige Enzyme, doch weitere Erklärungsmöglichkeiten sind vorläufig nicht auszuschließen.

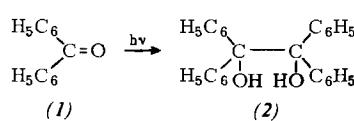
Über den Antagonismus zwischen Sideraminen und Sideromycinen hat man die Möglichkeit, experimentell die verschiedenen Hypothesen zu prüfen. Das eisenfreie Ferrioxamin B wird in der Form des Methansulfonats (Desferal[®]) zur Behandlung von Eisenspeicher-Krankheiten eingesetzt. Die Regulation der Bildung eisenfreier Sideramine erfolgt über das Eisenangebot. (Eisenmangel führt zu einer starken Produktion, bei genügender Eisenversorgung läßt sich keine Sideramin-Produktion mehr nachweisen.) Mechanismus und Ort dieser Steuerung sind noch unbekannt.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen,
am 14. Dezember 1966] [VB 55]

Photoreduktion von Ketonen und Ketiminen

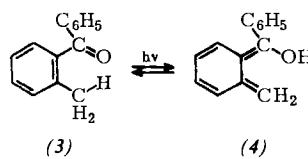
Von M. Fischer^[*]

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht wird Benzophenon (1) durch Wasserstoffdonatoren wie Alkohole und Kohlenwasserstoffe zu Benzpinakol (2) reduziert^[1]. Die Quantenausbeute der Photoreduktion erreicht ein Optimum 2,0 in



Isopropanol, da aus diesem Lösungsmittel relativ leicht Wasserstoff abstrahiert wird, und ist verschwindend klein in Benzol, dessen Wasserstoffatome wesentlich fester gebunden sind^[2]. Aus Untersuchungen mit Löschern^[3] ergab sich, daß der für die Lichtreaktion verantwortliche Anregungszustand der Triplettzustand ist.

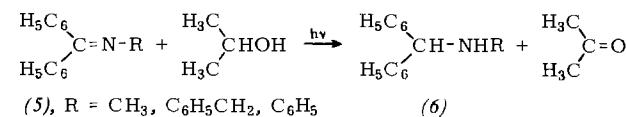
o-Methylbenzophenon (3) läßt sich nicht zum Pinakol reduzieren^[4], weil durch die Lichtenregung eine intramolekulare Wasserstoffwanderung zum Dienol (4) ausgelöst wird, das spontan wieder in das Keton übergeht. (4) wurde durch Diels-Alder-Addition an Acetylendicarbonsäure-dimethylester nachgewiesen.



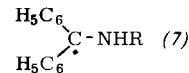
Eine Photoreduktion wird außerdem bei solchen Benzophenonen nicht beobachtet^[2], die in *o*- oder *p*-Stellung Substituenten mit Elektronendonatoreigenschaften tragen, denn durch Elektronenverschiebungen bildet sich nach der Lichtenregung ein π, π^* -Triplet an Stelle des reaktionsfähigen n, π^* -Triplets.

Vom Benzophenon abgeleitete Ketimine, z.B. das Methylbenzophenon-imin, (5) mit $\text{R} = \text{CH}_3$, werden unter dem Einfluß von UV-Licht durch Isopropanol zu den entspre-

chenden Aminen (6) reduziert^[5]. Experimentelle Bedingungen: Bestrahlung mit dem Brenner TQ 81 der Quarzlampengesellschaft Hanau, Solidexfilter, Ausbeute 90%; Quantenausbeute 0,01, Bestimmung mit dem Eisenoxalat-Aktinometer bei 265 $\text{m}\mu$.



Im photochemischen Primärakt entsteht das Amino-diphenylmethyl-Radikal (7), wie sich mit Hilfe von Radikalfängern und durch Isotopenversuche beweisen ließ. Sensibilisatoren wie Xanthan mit Triplett-Energien von mindestens 62 kcal/mol sensibilisieren die Photoreduktion von (5).



[Chemisches Colloquium am 12. Dezember 1966 im Technikum für Chemie und Physik, Isny/Allgäu] [VB 53]

[*] Dr. M. Fischer

Chemisches Institut der Universität Tübingen
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] G. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2911 (1900).

[2] A. Beckett u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2028, 2051 (1963).

[3] W. M. Moore, G. S. Hammond u. R. P. Foss, J. Amer. chem. Soc. 83, 2789 (1961).

[4] N. C. Yang u. C. Rivas, J. Amer. chem. Soc. 83, 2213 (1961).

[5] M. Fischer, Tetrahedron Letters 1966, 5273.

Seitenkettenwechselwirkungen in Polypeptiden. Versuche mit Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

Von R. Schwyzer^[*]

Mit Hilfe der synthetischen Chemie konnte festgestellt werden, daß die Informationen, welche in der Aminosäuresequenz eines biologisch aktiven Polypeptids gespeichert ist, zu einzelnen „Wörtern“ mit verschiedenen biologischen Bedeutungen gruppiert ist^[1]. Am Angiotensin und Adrenocorticotropin, dem ersten in höchster Reinheit synthetisierten Protein-Hormon^[2], wurde gezeigt, daß Wirkbereiche für den Rezeptormechanismus, für Aktivitätsblockierung, für qualitative und quantitative Änderung der Wirkung, für Transport und für antigene Eigenschaften, nebeneinander, mit verschiedenen Aminosäuresequenzen verschlüsselt, vorkommen. Diese Erkenntnisse sind auch für die Praxis (z.B. Entwicklung neuer Heilmittel) von großer Bedeutung.

Für die Übersetzung der Sequenz-Information in biologische Aktivität (die „Übersetzung der biochemischen Genetik“) spielen die konformativen Möglichkeiten von Wirkstoffen und ihre Bindung an Rezeptormoleküle eine große Rolle. Dabei sind besonders Seitenketten-Wechselwirkungen sehr wichtig. Wir versuchen daher, solche Aminosäuren an verschiedene Stellen in synthetische Polypeptide einzubauen, deren Seitenketten bei günstiger Konformation miteinander

[*] Prof. Dr. R. Schwyzer

Laboratorium für Molekularbiologie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
8006 Zürich (Schweiz), Universitätstraße 6

[1] R. Schwyzer, Ergebnisse Physiologie 53, 1 (1963).

[2] R. Schwyzer u. P. Sieber, Nature (London) 199, 172 (1963); Helv. chim. Acta 49, 134 (1966); R. Schwyzer, Naturwissenschaften 53, 189 (1966).

Elektronen-Donator-Acceptor-(EDA)-Komplexe bilden können. Die Komplexbildung kann spektroskopisch am Auftreten der „charge-transfer(CT)-Bande“ festgestellt werden.

Unsere Versuche gelten zur Zeit folgenden Fragen: 1. Welche Aminosäuren sind für die EDA-Komplexbindung geeignet? 2. Welche Eigenschaften haben ihre intermolekularen Komplexe? 3. Kann man intramolekulare Komplexe feststellen, und welche Eigenschaften besitzen diese?

Unsere vorläufigen Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Aminosäuren mit Donator-Seitenketten sind: Pentamethylphenylalanin, *p*-Dimethylaminophenylalanin, Tryptophan.

2. Aminosäuren mit Acceptor-Seitenketten sind: *p*-Nitrophenylalanin, 2,4-Dinitrophenylalanin, 2,4,6-Trinitrophenylalanin, N^{α} -4-Nitrophthalyl-lysin, N^{α} -4-Nitrophthalyl-ornithin, N^{α} -Tetrachlorphthalyl-lysin, N^{α} -Tetrachlorphthalyl-ornithin.

3. Einige intermolekulare EDA-Komplexe mit 4-Nitrophthalylglycin-äthylester: N^{α} -Carbobenzoxy-pentamethylphenylalanin (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 370$ nm, $\epsilon_{CT} = 500$, $K_{Ass} = 2,3$, Distanz zwischen Ringebenen 3,4 Å); N^{α} -Acetyl-*p*-dimethylaminophenylalanin-ester (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 460$ nm, $\epsilon_{CT} = 664$, $K_{Ass} = 0,54$); N^{α} -Carbobenzoxytryptophan (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 355$ nm, $\epsilon_{CT} = 712$, $K_{Ass} = 1,56$).

4. Einige intramolekulare EDA-Komplexe vom einfachsten N^{α} -Phthalylaminosäure-Typ: N^{α} -(4-Nitrophthalyl)-pentamethylphenylalanin-ester, gelbe Kristalle (in $CHCl_3$, $\lambda_{CT} = 345$ nm, $\epsilon_{CT} = 310$, mittlere Distanz für den Elektronenübergang 3,85 Å); N^{α} -(4-Nitrophthalyl)-*p*-dimethylaminophenylalanin-ester, violette Kristalle (in Äthanol, $\lambda_{CT} = 430$ nm, $\epsilon_{CT} = 17$), N^{α} -(4-Nitrophthalyl)-tryptophan-ester, orangefarbene Kristalle (in $CHCl_3$, $\lambda_{CT} = 428$ nm, $\epsilon_{CT} = 470$).

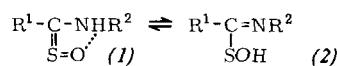
[Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Marburg, am 2. Dezember 1966]

[VB 54]

Oxidationsreaktionen an der Thioamidgruppe

Von W. Walter^[*]

Durch Oxidation mit H_2O_2 erhält man aus Thioamiden die Thioamid-*S*-oxide (1), die sich von den mit ihnen isomeren Thiohydroxamsäuren eindeutig abgrenzen lassen. Während die Schwingungen der $C=S$ -Gruppe in den Thioamiden so stark mit anderen Schwingungen koppeln, daß sie zur Identifizierung nicht verwendet werden können, liefert die $S=O$ -Schwingung des $C=S=O$ -Systems eine Schlüsselbande für diese Gruppe. Dem Gleichgewicht zwischen Thioamid und Iminothiol entspricht bei den Oxidationsprodukten das Gleichgewicht zwischen (1) und Iminomethansulfensäure (2).



Es wurden Thioamid-*S*-oxide gefunden, bei deren Reaktionen (2) beteiligt ist; in der Thiourethanreihe konnten Verbindungen der Struktur (2) (z.B. $R^1 = -O-C_6H_4-C_6H_5(o)$, $R^2 = -C_6H_3(CH_3)_2(o,o')$) isoliert werden. Für die Stabilität von (1) und (2) spielt die in (1) angedeutete Wasserstoffbrücke eine Rolle.

Thioamide zeigen an der partiellen $C=N$ -Doppelbindung *cis-trans*-Isomerie. Im Fall des *N*-Benzyl-*N*-methyl-thioformamids wurde das eine Isomere rein isoliert, das andere zu 75 % angereichert; für die Umwandlung wurde eine Aktivierungsenergie von $25,16 \pm 0,66$ kcal/mol bestimmt. Die beiden Konfigurationen wurden NMR-spektroskopisch und röntgenographisch zugeordnet. Bei der Oxidation erhält man keine stabilen Produkte, weil sich die in (1) angedeutete

Wasserstoffbrücke nicht ausbilden kann. Es sind daher nur sehr wenige *S*-Oxide tertiärer Thioamide zu isolieren gewesen (z. B. (1), $R^1 = R^2 = C_6H_5$, CH_3 statt H).

Am *N*-Isobutylthioformamid, das im Gleichgewicht zu 82 % als *trans*- und zu 18 % als *cis*-Isomeres (bezogen auf $H!$) vorliegt, findet man nach der Oxidation zu (1) nur ein *cis*-Isomeres, d.h. die intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisiert so stark, daß die Rotationsschwelle bei Zimmertemperatur nicht mehr überwunden werden kann.

[GDCh-Ortsverband Krefeld, am 24. November 1966]

[VB 45]

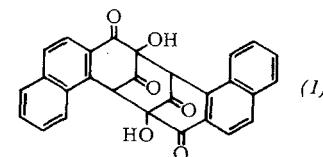
[*] Prof. Dr. W. Walter

Chemisches Staatsinstitut Hamburg,
Institut für Organische Chemie
2 Hamburg 13, Papendamm 6

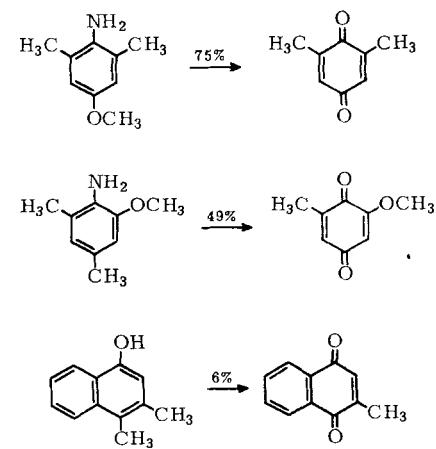
Spezifische Phenol-Oxidationen mit Dikalium-nitrosobissulfat

Von H.-J. Teuber^[*]

2,3-Dihydroxyphenanthren reagiert mit Dikalium-nitrosobissulfat, $ON(SO_3K)_2$, zum 3-Hydroxyphenanthren-1,2-chinon, das in Form des farblosen Dimeren (1) anfällt^[1], dessen UV-Spektrum dem des 1-Oxo-, nicht aber 4-Oxo-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrens weitgehend entspricht. Ein (dimeres) 2-Hydroxyphenanthren-3,4-chinon entsteht somit nicht.



Bei der Bildung von *p*-Chinonen aus einwertigen Phenolen können paraständige Substituenten eliminiert werden; außer $-COOH$, $-OCH_3$ und $-Cl$ sogar $-CH_3$, so daß eine Blockierung von *p*-Stellungen durch Methylgruppen nicht immer zuverlässig ist:



Bei den entmethylierenden Oxidationen ist die Bildung von *N*-Methylimidobissulfat, $H_3C-N(SO_3K)_2$, nachgewiesen worden.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 10. Januar 1967] [VB 59]

[*] Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber

Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7/9

[1] Vgl. H.-J. Teuber u. G. Steinmetz, Chem. Ber. 98, 666 (1965); H.-J. Teuber, P. Heinrich u. M. Dietrich, Liebigs Ann. Chem. 696, 64 (1966).