

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 Ferrinoxamin 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.

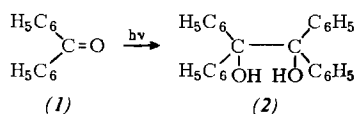
[GDCh-Ortsverband Wuppertal/Hagen,
am 14. Dezember 1966]

[VB 55]

Photoreduktion von Ketonen und Ketiminen

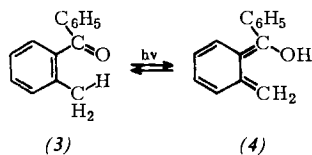
Von M. Fischer^[*]

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.

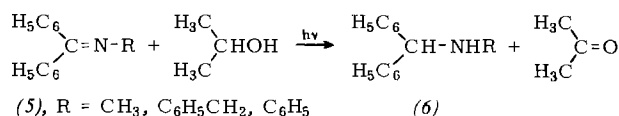
o-Methylbenzophenon (3) läßt sich nicht zum Pinakol reduzieren^[4], weil durch die Lichtanregung eine intramolekulare Wasserstoffwanderung zum Dienol (4) ausgelöst wird, das spontan wieder in das Keton übergeht. (4) wurde durch Diels-Alder-Addition an Acetylendicarbonsäure-dimethylester nachgewiesen.



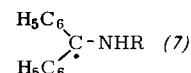
Eine Photoreduktion wird außerdem bei solchen Benzophenonen nicht beobachtet^[2], die in *o*- oder *p*-Stellung Substituenten mit Elektronendonatoreigenschaften tragen, denn durch Elektronenverschiebungen bildet sich nach der Lichtanregung ein π,π^* -Triplett an Stelle des reaktionsfähigen n,π^* -Triplets.

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 Quarzlampen-gesellschaft Hanau, Solidexfilter, Ausbeute 90 %; Quantenausbeute 0,01, Bestimmung mit dem Eisenoxalat-Aktinometer bei 265 m μ .



Im photochemischen Primärakt entsteht das Amino-diphenylmethyl-Radikal (7), wie sich mit Hilfe von Radikalfängern und durch Isotopenversuche beweisen ließ. Sensibilisatoren wie Xanthon 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 „2. 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), Universitätsstraße 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).