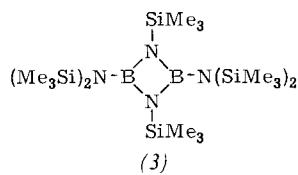
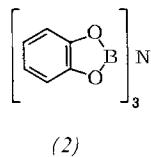
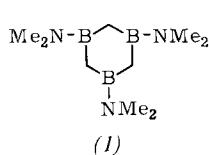


Strukturprobleme aus der Bor-Stickstoff- und der Bor-Schwefel-Chemie

Von Heinz Hess^[*]

In den letzten Jahren sind von mehreren Arbeitskreisen Strukturbestimmungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen, teils röntgenographisch, teils durch Elektronenbeugung, vorgenommen worden. Sie ermöglichen eine eingehendere Diskussion der Bor-Stickstoff-Bindung aus strukturchemischer Sicht.

Verbindungen mit vierbindigem Bor („Borazane“, „Cycloborazane“, „Amin-Boronium-Salze“) zeigen im allgemeinen nur eine geringfügige Variation der B—N-Bindungslänge; im Mittel beträgt sie 1.58 Å. Ausnahmen sind solche Verbindungen, bei denen die B—N-Bindung aus sterischen



oder elektronischen Gründen merklich geschwächt ist. Größere Unterschiede im B—N-Abstand findet man hingegen, wenn Bor und Stickstoff trigonal koordiniert sind, entsprechend dem unterschiedlichen π -Bindungsanteil in solchen Bindungen. Die kürzesten B—N-Bindungen liegen erwartungsgemäß in Monoaminoboranen vor [1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan (1) 1.400 Å^[1], Dimethylamino-dichlorboran 1.378 Å^[2]]. Etwas größer sind die B—N-Abstände dann, wenn zwei oder drei N-Atome an ein B-Atom gebunden sind und umgekehrt [z. B. Borazin 1.435 Å^[3], Tris(dimethylamino)boran 1.431 Å^[4], Tris(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)amin (2) 1.438 Å^[5]].

Von besonderem Interesse sind cyclische B—N-Verbindungen, die exocyclisch an den B-Atomen weitere N-Atome tragen. Während im Monoaminoborazin die exocyclische B—N-Bindung mit 1.498 Å deutlich länger ist als die Ringbindungen mit 1.418 Å^[6], sind beide Arten B—N-Bindungen im *B*-Tris(dimethylamino)borazin (1.429 und 1.433 Å^[7]) und im Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazaboretidin (3) (1.441 und 1.454 Å^[8]) praktisch gleich lang. Bei Verbindungen (3) ist dies überraschend, da hier aus sterischen Gründen die exocyclische Si₂N-Gruppierung um etwa 70° aus der Ebene des Ringes herausgedreht ist. Das Tris(dimethylamino)borazin-Molekül ist dagegen nahezu planar.

Die Strukturchemie der Bor-Schwefel-Verbindungen ist weit weniger gut untersucht. Unsere röntgenographischen

Arbeiten befassen sich derzeit mit Verbindungen des Typs X₂BSR, XBS und RSBS (X = Halogen, NR₂; R = Alkyl, H). Diese Verbindungen werden in der Literatur aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen und Molekülspektren teils als Dimere, teils als Trimere beschrieben; die Angaben sind oft jedoch nicht genügend fundiert. Wie ein Beispiel aus der Aluminiumchemie^[9] zeigt, muß im festen Zustand auch mit dem Auftreten polymerer Strukturen gerechnet werden.

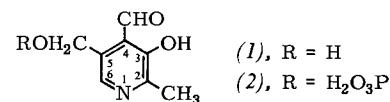
[GDCh-Ortsverband Harz, am 15. Januar 1971 in Clausthal-Zellerfeld]
[VB 294]

- [1] H. Hess, Acta Crystallogr. B 25, 2334 (1969).
- [2] F. B. Clippard jr. u. L. S. Bartell, Inorg. Chem. 9, 2349 (1970).
- [3] W. Harshbarger, G. H. Lee, R. F. Porter u. S. H. Bauer, Inorg. Chem. 8, 1683 (1969).
- [4] A. H. Clark u. G. A. Anderson, Chem. Commun. 1969, 1082.
- [5] G. J. Bullen u. P. R. Mallinson, Chem. Commun. 1970, 2213.
- [6] W. Harshbarger, G. H. Lee, R. F. Porter u. S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 551 (1969).
- [7] H. Hess u. B. Reiser, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [8] H. Hess, Acta Crystallogr. B 25, 2342 (1969).
- [9] D. J. Brauer u. G. D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5462 (1969).

Die Doppelrolle des Pyridoxal-5'-phosphats als chemische und konformationsbestimmende Wirkgruppe der Glykogen-Phosphorylase

Von Ernst Helmreich^[*]

Kaninchensmuskel-Phosphorylase a war die erste α -Glucan-Phosphorylase, in der Pyridoxal-5'-phosphat (2) gefunden wurde. Inzwischen konnte es in allen α -Glucan-Phosphorylasen nachgewiesen werden. Nach seiner Entfernung aus der Muskel-Phosphorylase bleibt ein kristallines, inaktives Apoenzym zurück^[1]. Im Kaninchen enthält Phosphorylase mehr Pyridoxal-5'-phosphat als alle anderen pyridoxal-5'-phosphat-abhängigen Enzyme zusammen^[2].



Die Iminogruppierung, über die das Pyridoxal-5'-phosphat an eine ϵ -Aminolysylgruppe des Phosphorylase-Proteins gebunden ist, kann mit NaBH₄ reduziert werden. Die resultierende reduzierte Phosphorylase ist noch zu etwa 60% aktiv. Aus diesem wichtigen Versuch^[3] ergibt sich, daß – falls Pyridoxal-5'-phosphat überhaupt an der Phosphorylyse der α -1→4-glucosidischen Bindungen im Glykogen direkt teilnehmen sollte – eine solche Reaktion anders ablaufen muß als alle bisher bekannten Enzymkatalysen, an denen Pyridoxal-5'-phosphat beteiligt ist. (In den anderen Fällen – Transformationen von Aminosäuren – greift Pyridoxal-5'-phosphat mit seiner 4-Formylgruppe ein.)

Pyridoxal (1) und Analoga ohne die 5'-Phosphatgruppe zeigen in Wasser einen pH-abhängigen, intermolekularen

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hess
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Schellingstraße 26

[*] Prof. Dr. E. Helmreich
Physiologisch-chemisches Institut der Universität
87 Würzburg, Koellikerstraße 2

Protonentransfer zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff in Position 3. Bei Pyridoxal-5'-phosphat und dessen Analoga tritt zusätzlich *intramolekularer* Protonentransfer auf, an dem drei Protonen-Donor-Acceptor-Gruppen beteiligt sind^[4]. Um zu prüfen, ob auch das Pyridoxal-5'-phosphat in der Phosphorylase als „Protonenleitstelle“ in eine enzymatische Säure-Basen-Katalyse eingreift, wurden die drei protonierbaren Gruppen des Pyridoxal-5'-phosphats modifiziert. Außer dem 3-O-Methylderivat, das bereits Pocker und Fischer^[5] synthetisiert und untersucht hatten, und dem N-Oxid, das Fukui^[6] erhalten hatte, wurden der Pyridoxal-5'-phosphat-monomethylester und das 3-O-Methyl-pyridoxal-5'-phosphat-N-oxid erstmals synthetisiert und untersucht. Diese Analoga werden mit ausreichender Affinität stöchiometrisch an das Apoenzym gebunden. Die Phosphorylasen mit diesen Analoga haben die gleiche Quartärstruktur wie die nativen aktiven Enzyme, jedoch sind mit Ausnahme der 3-O-Methyl-pyridoxal-5'-phosphat-Phosphorylase alle hier besprochenen Phosphorylasen mit Analoga inaktiv. Die 20-proz. Aktivität der Pyridoxal-5'-phosphat-N-oxid-Phosphorylase beruht auf der Reduktion des N-Oxids zum Pyridoxal-5'-phosphat durch einen Cysteinrest der Apophosphorylase^[7].

Um zu entscheiden, ob 1. der Ringstickstoff oder die Phosphatgruppe oder beide als Protonen-Donor-Acceptor-Gruppen an der Katalyse beteiligt sind, oder ob 2. diese Gruppen eine für die Katalyse nötige Konformation des aktiven Zentrums induzieren oder 3. beide Funktionen erfüllen, wurde die pH-abhängige Fluoreszenzquantenausbeute der an das Enzym kovalent gebundenen, durch NaBH₄ reduzierten Pyridoxamin-Verbindungen (1) und (2) sowie der Analoga – einem Vorschlag von Cortijo und Shaltiel^[8] folgend – gemessen^[9]. Mit dieser Methode und durch kinetische Messungen des Tritium-Wasserstoff-Austausches^[10] wurde nach einem analogon-tragenden Enzym gesucht, das die gleiche oder zumindest eine sehr ähnliche Konformation des aktiven Zentrums wie die Pyridoxal-5'-phosphat-Phosphorylase besitzt. Die inaktive Phosphorylase mit dem Pyridoxal-5'-phosphat-monomethylester ist aufgrund dieser Kriterien dem aktiven Enzym am ähnlichsten. Es fehlt jedoch noch der Beweis der Konformationshomologie durch Hybridisierung der aktiven und der genannten inaktiven Phosphorylase. Ist auch dieser Beweis erbracht, so darf man schließen, daß die Phosphorylase mit der Estergruppe inaktiv ist, weil die Phosphatgruppe ($pK = 6.2$), die für die chemische Reaktion – eine Säure-Basen-Katalyse – benötigt wird, blockiert ist. Versuche, diese Annahme zu beweisen oder zu widerlegen, sind im Gange.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 9. Februar 1971] [VB 295]

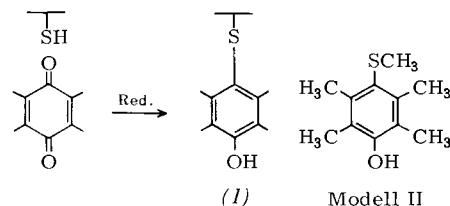
- [1] T. Baranowski, B. Illingworth, D. H. Brown u. C. F. Cori, Biochim. Biophys. Acta 25, 16 (1957).
- [2] E. H. Fischer, A. Pocker u. I. C. Saari, Essays in Biochem. 6, 23 (1970).
- [3] E. H. Fischer, A. B. Kent, E. R. Snyder u. E. G. Krebs, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2906 (1958).
- [4] M. L. Ahrens, G. Maas, P. Schuster u. H. Winkler, FEBS-Lett 5, 327 (1969).
- [5] A. Pocker u. E. H. Fischer, Biochemistry 8, 5181 (1969).
- [6] S. Fukui, N. Ohishi, Y. Nakai u. S. Shimizu, Arch. Biochem. Biophys. 130, 584 (1969).
- [7] Th. Pfeuffer, J. Ehrlich u. E. Helmreich, unveröffentlicht.
- [8] M. Cortijo u. S. Shaltiel, Biochem. Biophys. Res. Commun. 39, 212 (1970).
- [9] K. Feldmann, H. Winkler u. E. Helmreich, unveröffentlicht.
- [10] D. Palm u. D. Weisshaar, unveröffentlicht.

Modellreaktionen zur oxidativen Phosphorylierung. Schwefelverbindungen als Überträger der Phosphorylgruppe

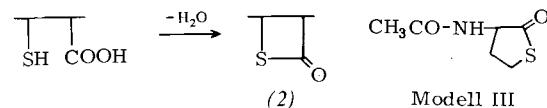
Von Edmund Bäuerlein (Vortr.) und Theodor Wieland^[*]

Im Arbeitskreis Th. Wielands^[11] wurde schon früh den Mercaptogruppen bei der Übertragung der Phosphorylgruppe durch Oxidation in lipophiler Phase besondere Bedeutung beigemessen. Als Modell für ein schwefelhaltiges Coenzymphosphat^[21], das CoA-Phosphat, wurde n-Butylthiophosphat ($C_4H_9-S-PO_3^{2-}$, Modell I) synthetisiert und untersucht.

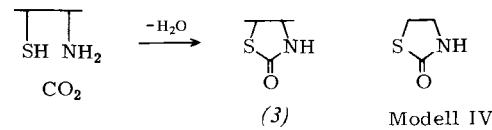
Eine Reaktion zwischen einem Partner der Elektronen-transportkette und den Mercaptogruppen der Proteine kann zum S-Alkylmonothiohydrochinon (1)^[3] führen.



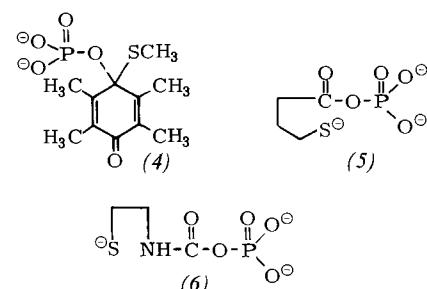
Funktionelle Gruppen am Protein, zum Beispiel Carboxy- und Mercaptogruppen, können miteinander zu cyclischen Thioestern vom Typ (2) reagieren^[4].



Mercapto- und Aminogruppen am Protein können sich mit CO₂ zum cyclischen Carbaminsäurethioester vom Typ (3) umsetzen^[5].



Oxidiert man die Modellverbindungen II, III und IV mit Brom in wasserfreiem Pyridin in Gegenwart von ADP und Phosphat, so erhält man über die nicht faßbaren, energiereichen, phosphorylierten Verbindungen wie Chinolphosphate (4), Acylphosphate (5) bzw. Carbamylphosphate (6) in hohen Ausbeuten ATP (27–38%).



Im gleichen System wurde ein neuer Reaktionstyp gefunden: die direkte Oxidation einer Mercaptoverbindung,

[*] Dr. E. Bäuerlein und Prof. Dr. Th. Wieland
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Abteilung Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29