

Abb. 1. 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (in CCl_4) von 8,8'-Biheptafulvenyl (7a) und 8,8'-Dideuterio-8,8'-biheptafulvenyl (7b).

Die NMR-Signale der Ringsprotonen von (7a) (Abb. 1) bei $\delta \approx 5.3$ ppm liegen ähnlich wie beim 8-Vinylheptafulven (ca. 5.4)^[3]; Heptafulvalen absorbiert bei 5.91 ppm^[2, 3]. Bei

(7b) (Abb. 1) verschwindet das Signal bei $\delta = 5.39$ ppm. Das strukturierte Dublett bei 5.95 und 5.70 ppm kann H_a bzw. H_b zugeordnet werden. H_a könnte durch die andere Heptafulvengruppe stärker entschirmt als H_b sein. Angesichts der starken sterischen Wechselwirkung der beiden Ringe in der cisoiden Form sollte (7) bei Raumtemperatur die transoide Form vorziehen.

Die vollständige Hydrierung von (7a) und (7b) an Platin-oxid-Katalysatoren gab (8a) ($m/e = 222$) bzw. (8b) ($m/e = 224$). (7a) reagiert in Dichlormethan bei Raumtemperatur leicht mit Tetracyanäthylen im Molverhältnis 1:2 zu einer blaßgelben Mischung von Cycloaddukten, die wir nicht trennen konnten. UV- (268 nm) und ^1H -NMR-Spektrum der Mischung (60 MHz, in CDCl_3 , $\delta = 6.6$ (m), 5.7 (m), 4.3 (m) und 3.2 (m) im Verhältnis 4:1:1:1) legen nahe, daß es sich um stereoisomere [8+2]-Cycloaddukte (9) handelt.

Eingegangen am 17. Oktober 1972 [Z 746]

[1] K. Conrow, J. Amer. Chem. Soc. 81, 5461 (1959).

[2] J. R. Mayer, Ph. D. Dissertation, Yale University; W. von E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. The Kekulé Symposium. Butterworth, London 1959, S. 35.

[3] D. J. Bertelli, C. Golino u. D. L. Drever, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3329 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Biogene Makromoleküle des Arterien- und Knorpelgewebes

Von Eckhart Buddecke^[*]

Die Proteoglykane sind Baubestandteile der Zellen, der perizellulären Strukturen und des Extrazellulär-raumes bindegewebiger Organe. Sie besitzen die chemische Struktur von Pfropfpolymeren, bei denen eine zentrale Protein- oder Polypeptidkette in kovalenter Bindung mit Polysaccharidseitenketten verknüpft ist. Als Polysaccharidkomponente von Proteoglykanen des Arterien- und Knorpelgewebes wurden Chondroitinsulfat (CS), Dermatan-sulfat (DS), Heparansulfat und Keratansulfat identifiziert.

Hyaliner Knorpel enthält bis zu 40% seines Trockengewebes an einem Proteoglykan, dessen Kohlenhydratanteil 84% beträgt und dessen Polysaccharidketten aus Chondroitinsulfat $[(1-4)\beta \text{ GlcUA} (1-3)\text{GalNAc-4-sulfat}]_n$ bestehen, die in β -glykosidischer Bindung über das Trisaccharid Galaktosyl-galaktosyl-xylosyl mit Serinresten des Proteins verbunden sind. Aus Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen wurden ein Molekulargewicht von $0.5 \cdot 10^6$ bis $1.0 \cdot 10^6$, die Molekülform eines gestreckten Knäuels, ein Streumassenradius von 1400 Å und ein effektives hydrodynamisches Volumen von 200–400 ml Wasser/g ermittelt.

[*] Prof. Dr. E. Buddecke
Institut für Physiologische Chemie der Universität
44 Münster, Waldeyerstraße 15

Diese Daten wurden durch elektronenoptische Darstellung bestätigt. Sie zeigt eine ellipsoide Molekülform mit einem zentralen Proteinfilament von 1800–2000 Å Länge und 22 Seitenketten einer Länge von 520 Å.

In einem hybriden Proteoglykan des Arterien-gewebes sind CS und DS Bausteine des gleichen Makromoleküls und z. T. als copolymere Polysaccharidketten vorhanden. Die copolymere Struktur der Polysaccharidketten wurde durch Isolierung eines Tetrasaccharids der Struktur GlcUA-GalNAc-sulfat-IdUA-GalNAc-sulfat bewiesen. Bei in-vitro-Inkubation von Arterien-gewebe in Gegenwart von ^{35}S -Sulfat bzw. ^{14}C -Glucose wird ^{35}S bzw. ^{14}C über mindestens 6 Std. mit konstanter Geschwindigkeit in die Polysaccharidketten der Proteoglykane inkorporiert; dabei ist jedoch die spezifische Radioaktivität der Estersulfat- bzw. Iduronsäuregruppen des DS etwa 2- bis 3mal höher als diejenige der Estersulfat- bzw. Glucuronsäuregruppen des CS.

Die chemische und metabolische Heterogenität der Polysaccharidketten im hybriden CS–DS-Protein des Arterien-gewebes erklärt sich aus der Tatsache, daß die Biosynthese der Kohlenhydrate keiner direkten genetischen Codierung unterliegt, sondern indirekt durch Spezifität und Aktivität der Glykosyl-Transferasen, durch das Substratangebot sowie durch Kompartimentierung der Pools für die Synthesestufen gesteuert wird. Die Stoffwechselheterogenität der copolymeren DS–DS-Ketten ist mit der bisherigen

Annahme einer schrittweisen Synthese der Seitenketten der Proteoglykanmoleküle nicht vereinbar.

Ihre physikochemischen Eigenschaften befähigen die Proteoglykane zur Bindung von Wasser und Ca^{2+} . In Modellversuchen läßt sich ferner ein „Molekularsiebeffekt“ nachweisen: In Lösungen kritischer Konzentration bilden Proteoglykane eine makromolekulare Struktur von gelartigem Charakter. Solche Systeme gestatten die Diffusion

kleiner Moleküle (Glucose, Aminosäuren), stellen jedoch für größere Moleküle ein Passagehindernis dar. In vivo kann dieser „Molekularsiebeffekt“ für die Kontrolle des Stofftransports im Extrazellulärraum und durch die perizellulären Strukturen ausgenutzt werden.

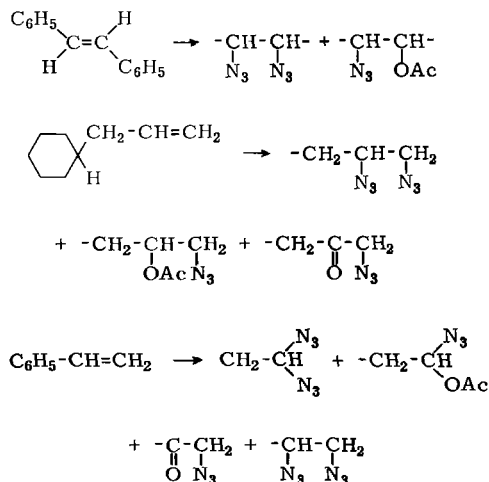
[Makromolekulares Kolloquium, am 16. Juni 1972 in Darmstadt]
[VB 351]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Umsetzung von Olefinen mit Blei(IV)-acetat-aziden, $\text{Pb}(\text{OAc})_{n-1}(\text{N}_3)_n$ (1), einem 1969 bekannt gewordenen Reagens, schildert zusammenfassend E. Zbiral. (1) wird durch Mischen von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in aprotischen Lösungsmitteln bei -40 bis -20°C gewonnen. Umzusetzende Olefine werden einer der beiden Komponenten zugegeben (-20°C bis Raumtemperatur). Je nach Art des Olefins resultieren Diazido-, Acetoxiazido- und Azidocarbonyl-Verbindungen:



Auf dem Steroidgebiet eröffnet sich eine große Zahl neuer Synthesemöglichkeiten. Verbrückte Olefine (Camphen, Norbornen, Benzonorbornadien) geben Gerüstumlagerungen. Auch Dreifachbindungen werden von (1) angegriffen, wobei die Temperatur für die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches entscheidend ist. Das System (Diacetoxijod)benzol/Trimethylsilylazid gibt mit Olefinen ähnliche Reaktionen wie (1). [Organic Syntheses Using Lead(IV)Acetate Azides. *Synthesis* 1972, 285–302; 74 Zitate]

[Rd 583 –M]

Zur Sequenzierung von Peptiden benutzen P. X. Callahan, J. K. McDonald und S. Ellis die Dipeptidyl-Amino-peptidase I aus Rindermilz. Dieses relativ aminosäureunspezifische Enzym versagt allerdings bei N-terminalen Arginyl- und Lysylresten und bei der Spaltung von Prolinbindungen. Bei kleineren Peptiden wird der zeitliche Verlauf der Spaltung papierchromatographisch verfolgt, größere Peptide werden in einer Ultrafiltrationszelle gespalten, deren Membran nur die entstehenden Dipeptide passieren läßt. Diese werden dünn- oder säulenchromatographisch identifiziert. Schwierigkeiten werden umgangen, indem man am N-terminalen Ende des fraglichen Peptids einen Alanylrest anfügt oder einen Rest entfernt; das so entstandene Peptid liefert die Sequenz in Form anderer Dipeptide. [Dipeptidyl Aminotransferase I: Application in Sequencing of Peptides. *Fed. Proc.* 31, 1105–1113 (1972); 17 Zitate]

[Rd 545 –R]

Über Vorkommen und Isotopenverteilung von Xenon in irdischer und außerirdischer Materie mit dem sich die neue Disziplin Xenologie beschäftigt, berichtet zusammenfassend H. Hintenberger. Xe, das neun stabile Isotope hat, bietet wie kein anderes Element viele Möglichkeiten für detaillierte Informationen über die Frühgeschichte unseres Sonnensystems. Die Bedeutung der Xe-Isotope für diese Untersuchungen beruht auf der extrem empfindlichen Nachweisbarkeit von Xe und der Mannigfaltigkeit der möglichen Kernreaktionen. Verschiebungen in den Häufigkeiten der Xe-Isotope werden durch Fraktionierungsprozesse (besonders Diffusionsvorgänge, ferner auch Kondensations- und Verdampfungsprozesse) und durch Kernreaktionen hervorgerufen, wobei meist nur ein Isotop in der Häufigkeit sich ändert (radioaktiver Zerfall, Neutroneneinfang, Spallationsreaktionen aus Elementen größeren Atomgewichts durch energiereiche Strahlung, Spaltung schwerer Elemente). Lunares Xe zeigt gegenüber Meteoriten-Xe erhebliche Unterschiede in der Isotopenverteilung. Die im Mondstaub implantierten Sonnenwind-Edelgase erlauben die bislang genauesten Informationen über die Edelgas-häufigkeit auf der Sonne. [Xenon in irdischer und in extraterrestrischer Materie (Xenologie). *Naturwissenschaften* 59, 285–291 (1972); 38 Zitate]

[Rd 584 –M]