

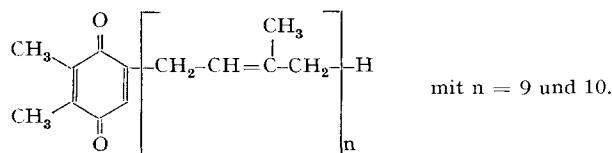
255. Zur Bestimmung der Kettenlänge in isoprenoid substituierten Chinonen

von A. Melera¹⁾, L. F. Johnson¹⁾, C. v. Planta²⁾, E. Billeter²⁾ und M. Kofler²⁾

(6. X. 60)

Kürzlich wurde über die Strukturaufklärung eines pflanzlichen Chinons mit Hilfe der Protonenresonanz berichtet³⁾. Die Länge der Isoprenkette ergab sich im wesentlichen auf Grund eines von der Firma VARIAN in Palo Alto aufgenommenen Kernresonanzspektrums zu 10 Isopreneinheiten. Später zeigte die Partialsynthese, dass es sich um eine Isoprenkette von 9 statt 10 Isopreneinheiten handelte⁴⁾. Dies ist in Übereinstimmung mit den Angaben von TRENNER *et al.*⁵⁾.

Zur Kontrolle der Kernresonanzmessungen wurden die folgenden Verbindungen synthetisiert:



Die Zahl n wurde mit Hilfe der Kernresonanz gemessen, und zwar durch Vergleich der Fläche des Signals des Protons am Chinonring (Signal 1) mit derjenigen der olefinischen Protonen in der Seitenkette (Signal 2). Die Genauigkeit der Analyse kann heute durch die Verwendung eines elektronischen Integrators zusammen mit einem digitalen Voltmeter erhöht werden.

Messresultate

n = 10			n = 9		
Signal 1(mV)	Signal 2(mV)	n	Signal 1(mV)	Signal 2(mV)	n
73	762	10,43	85	756	8,90
75	762	10,16	86	771	8,97
72	757	10,51	86	761	8,85
73	731	10,01	85	763	8,98
74	747	10,10	85	747	8,79
72	755	10,48	85	747	8,79
73	743	10,18			
			10,27 ± 0,19		8,88 ± 0,08

¹⁾ Forschungslaboratorium der VARIAN AG., Zürich.

²⁾ Chemische Forschungsabteilung der F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel.

³⁾ C. v. PLANTA, E. BILLETER & M. KOFLER, Helv. 42, 1278 (1959); M. KOFLER, A. LANGEMANN, R. RÜEGG, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, A. RAYROUD & O. ISLER, *ibid.* 42, 1283 (1959).

⁴⁾ M. KOFLER, A. LANGEMANN, R. RÜEGG, U. GLOOR, U. SCHWIETER, J. WÜRSCH, O. WISS & O. ISLER, Helv. 42, 2252 (1959).

⁵⁾ N. R. TRENNER, B. H. ARISON, R. E. ERICKSON, C. H. SHUNK, D. E. WOLF & K. FOLLKERS, J. Amer. chem. Soc. 81, 2026 (1959).

In der Tabelle auf S. 2088 sind die Resultate von 7 Messungen an der Probe mit $n = 10$ und 6 Messungen an der Probe mit $n = 9$ zusammengestellt. Die Zahlen in den Kolonnen, die mit Signal 1 bzw. Signal 2 überschrieben sind, wurden korrigiert, um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass das Signal 1 mit einem ^{13}C -Satelliten des Signals 2 überlappt; da die natürliche Konzentration von ^{13}C 1,1% beträgt, handelt es sich nur um eine kleine Korrektur.

Die mittleren Abweichungen der Messungen zeigen, dass mit Hilfe eines elektronischen Integrators die Messung der Länge der Isoprenkette mit einer Genauigkeit von 0,1–0,2 Isopreneinheiten möglich ist. Die Präzision der Messungen ist durch das endliche Signal/Rausch-Verhältnis limitiert.

SUMMARY

The number of isoprene units in quinones with isoprenoid side chains is determined by quantitative NMR-spectrometry.

Forschungslaboratorium der VARIAN AG., Zürich
 Chemische Forschungsabteilung der
 F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel

256. Die Beteiligung der Mevalonsäure an der Biosynthese der Ubichinone in der Ratte

von U. GLOOR, O. SCHINDLER und O. WISS

(6. X. 60)

Einleitung. – Die Ubichinone (Coenzyme Q)¹⁾²⁾, eine Gruppe isoprenologer Benzochinonderivate (III in Tab. IV), kommen in der Natur weitverbreitet vor. Bisher wurden fünf Vertreter, nämlich die Ubichinone mit Seitenketten von 30, 35, 40, 45 und 50 Kohlenstoffatomen, entsprechend 6, 7, 8, 9 und 10 Isoprenresten, aufgefunden³⁾. In der Tierwelt ist der Vertreter mit der längsten Seitenkette, das Ubichinon(50), bevorzugt.

Für die Beurteilung der physiologischen Bedeutung dieser Stoffe, denen eine wichtige Funktion in den Oxydationsvorgängen der Zelle zugeschrieben wird⁴⁾, ist es wichtig zu wissen, ob der tierische Organismus sie selbst synthetisieren kann, oder ob sie essentiell sind, d. h. zugeführt werden müssen. In früheren Untersuchungen⁵⁾ konnte gezeigt werden, dass radioaktiv markierte Mevalonsäure in die Ubi-

¹⁾ R. A. MORTON, U. GLOOR, O. SCHINDLER, G. M. WILSON, L. H. CHOPARD-DIT-JEAN, F. W. HEMMING, O. ISLER, W. M. F. LEAT, J. F. PENNOCK, R. RÜEGG, U. SCHWIETER & O. WISS, Helv. 41, 2343 (1958).

²⁾ U. GLOOR, O. ISLER, R. A. MORTON, R. RÜEGG & O. WISS, Helv. 41, 2357 (1958).

³⁾ R. L. LESTER & F. L. CRANE, J. biol. Chemistry 234, 2169 (1959).

⁴⁾ G. E. WOLSTENHOLME, CIBA Foundation Symposium on «Quinones in electron transport», J. & A. Churchill Ltd., London 1960, im Druck.

⁵⁾ U. GLOOR & O. WISS, Experientia 14, 410 (1958).