

Inhibitor auch ein spezifisch nur gegen das Trypsin gerichteter Inhibitor – Kazals Inhibitor –, der mit dem Saft der Drüse sezerniert wird. Bei anderen Säugetierspezies wie beim Schwein findet man nur den spezifischen Trypsininhibitor vom Kazal-Typ^[1].

Die Inhibitoren hemmen die Proteasen durch Komplexbildung, indem sie das aktive Zentrum – meist im Verhältnis 1:1 – maskieren, wie sich auch für den Inhibitor aus Schweinepankreas aus der Hemmkurve ergibt. Die Reaktion ist bei diesem Inhibitor kompetitiv. Die Dissoziationskonstante läßt sich aus der Hemmkurve abschätzen und ist sicher kleiner als 10^{-11} M. Während die polyvalenten Inhibitoren andauernde Hemmwirkung gegenüber Trypsin zeigen, werden die spezifischen Inhibitoren von Trypsin während der Hemmung inaktiviert, sie hemmen nur temporär^[2].

Diese Inaktivierung beginnt mit der selektiven Hydrolyse von nur einer Lysinbindung innerhalb der nativen Polypeptidkette des Inhibitors aus Schweinepankreas (Mol.-Gew. = 6000), die vier Lysin- und zwei Argininbindungen enthält. Diese Lysinbindung liegt zwischen zwei Disulfidbrücken (loop)^[3]. Ihre Hydrolyse liefert einen noch aktiven, modifizierten Inhibitor, der unter physiologischen Bedingungen rascher inaktiviert wird als das native Molekül. Seine Dissoziationskonstante, die aus der Hemmkurve berechnet wurde, ist größer ($K_D = 10^{-9}$ M) und gestattet damit höhere Wechselzahlen im Verlauf der tryptischen Inaktivierung.

Die selektive, tryptische Hydrolyse (Modifizierung) ist verantwortlich für das Auftreten elektrophoretisch und chromatographisch trennbarer, aktiver Inhibitoren, wie sie von

[1] H. Fritz, F. Waitinas u. E. Werle, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 345, 168 (1966).

[2] M. Laskowski u. F. C. Wu, J. biol. Chemistry 204, 797 (1953).

Kazal und von Fritz und Werle nach Isolierung über wasserunlösliches Trypsinharz aus Säugetieren mehrerer Arten erhalten wurden.

Die Modifizierung tritt beim Inhibitor vom Schwein und vom Hund an einer Lysinbindung, beim Inhibitor vom Rind an einer Argininbindung ein. Diese Bindungen liegen wahrscheinlich im aktiven Zentrum der Inhibitoren^[3,4]. Eine derartige Modifizierung ist typisch für alle spezifischen Trypsininhibitoren vom Kazal-Typ; sie verläuft im pH-Bereich von 2 bis 10 mit löslichem Trypsin und am wasserunlöslichen Trypsinharz. Das Maximum der tryptischen Modifizierung liegt für den Inhibitor (I) aus Schweinepankreas bei pH = 3,4. Dieser ist damit für das Trypsin (T) ein spezielles Substrat, das aufgrund seiner hohen Affinität zum Trypsin auch in starker saurer Lösung komplex gebunden wird und das in diesem pH-Bereich wegen der zunehmenden Dissoziation des Komplexes im Gegensatz zu anderen natürlichen und synthetischen Substraten maximal hydrolysiert wird^[5]. Aus der Tatsache der selektiven Hydrolyse, aus Versuchen mit unlöslichem Trypsinharz, aus der Kinetik und aus dem Modifizierungsmaximum bei niedrigem pH-Wert (pH = 3,4) muß geschlossen werden, daß der Inhibitor direkt im Hemmkomplex (TI) und nicht in einem Michaelis-Menten-Komplex (TIT) nach zusätzlicher Anlagerung von überschüssigem Trypsin modifiziert wird.

[Colloquium im Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, am 14. Oktober 1968 in Dortmund] [VB 176]

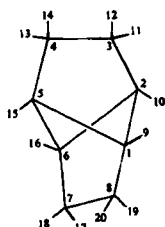
[3] H. Tschesche, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 1216, 1635 (1967).

[4] K. Ozawa u. M. Laskowski jr., J. biol. Chemistry 241, 3955 (1966).

[5] H. Tschesche u. H. Klein, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 349, im Druck.

RUNDSCHAU

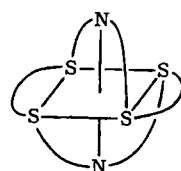
Die Struktur von Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octan (1), hergestellt durch quecksilber-sensibilisierte Photoisomerisierung von cis,cis-1,5-Cyclooctadien, bestimmten J. F. Chiang und S. H. Bauer durch Beugung von 70-keV-Elektronen. Die Symmetrie des Moleküls ist D_{2d} (vierzählige Drehsymmetrieachse durch die Mitte von C³–C⁴ und C⁷–C⁸; zwei zweizählige



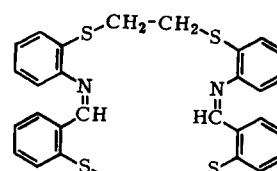
Achsen durch die Mitte von C¹–C², C⁵–C⁶ und C²–C⁶, C¹–C⁵; zwei Symmetrieebenen halbieren die Winkel zwischen den zweizähligen Achsen). Auffallend ist der niedrige H¹¹–C³–H¹²-Winkel ($105,8 \pm 1,8^\circ$). Auch der Diederwinkel im Cyclobutanring ($126,7 \pm 0,3^\circ$) ist ungewöhnlich niedrig (bei Cyclobutanen 145 – 147°). Das Molekülgerüst ist, gemessen an den mittleren Schwingungsamplituden der C–C-Bindungen von $0,046$ Å, ähnlich starr wie das Cyclopropan. / Trans. Faraday Soc. 64, 2247 (1968) / –Hz.

[Rd 951]

Einen neuen S-haltigen makrocyclischen sechszähligen Liganden, 12, 13, 26, 27-Tetrahydrotetrabenzo[e,i,o,s]-[1,4,11,14,7,18]tetrathiadiazacycloeicosen, synthetisierten L. F. Lindoy und D. H. Busch. Die Komplexe, die wegen der Planarität der S–N–S-Anteile nur oktaedrisch koordinieren können (1), wurden durch Reaktionen eines Metallsalzes mit



(1)

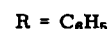
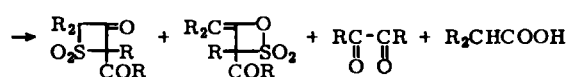
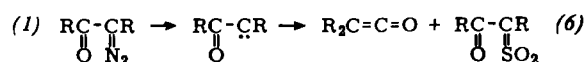


ms = (2)

1,2-Bis(2-aminophenylthio)äthan und 1,2-Bis(2-formylphenylthio)äthan, gelöst im stöchiometrischen Verhältnis, in Form der Verbindungen (M ms)X₂ (M = Ni, X = ClO₄, J; M = Co, X = ClO₄) hergestellt. Die braunen Komplexe (Ni ms)X₂ (X = ClO₄, J) haben bei Raumtemperatur magnetische Momente von 3,07 bzw. 3,12 B.M. Beim Erhitzen von (Ni ms)(ClO₄)₂ in DMF läßt sich der freie Makrocyclus (2) in Form gelber Kristalle isolieren. / Chem. Commun. 1968, 1589 / –Ma.

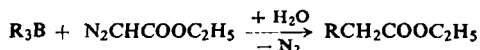
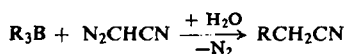
[Rd 963]

Die Bildung von Cycloaddukten durch Reaktion von Azibenzil (1) mit SO₂ beobachten T. Nagai, M. Tanaka und N. Tokura. In siedendem Benzol wurden die viergliedrigen cyclischen Sulfone (2) und (3) neben (4) und (5) erhalten.



Intermediär entsteht wahrscheinlich durch Wolffsche Umlagerung Diphenylketen, an das sich das Ketosulfen (6) cycloaddiert. Die photochemische Reaktion von Azibenzil mit SO₂ in Benzol bei -5 bis -20 °C (Hg-Hochdruckbrenner) ergab (3), (4) und (5) in 35, 44 bzw. 13% Ausbeute. / Tetrahedron Letters 1968, 6293 / -Ma. [Rd 964]

Die Alkylierung von Diazoacetonitril und Diazoessigsäureäthylester mit Organoborane ist nach J. Hooz und S. Linke eine neue Methode zur Verlängerung von Olefinen um zwei C-Atome mit funktioneller Gruppe, wenn Organoborane aus Olefinen mit endständiger Doppelbindung oder Cyclopenten verwendet werden:

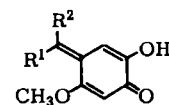
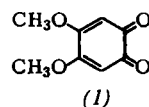


Die Reaktionen mit Nitril verlaufen bei 0 °C bereits sehr schnell und mit ausreichender Ausbeute (93–100%). Der zweite Reaktionstyp ist stärker von sterischen Faktoren abhängig. Beispiele: 1-Hexen → Octannitril, 100%; Cyclopenten → Cyclopentylacetonitril, 99%; 1-Octen → Decansäureäthylester, 78%. / J. Amer. chem. Soc. 90, 6891 (1968) / -Ma. [Rd 965]

Zur Bestimmung der kritischen Temperaturen leichtflüchtiger Flüssigkeiten entwickelten H. W. Hoyer, A. V. Santoro und E. J. Barrett eine einfache Methode. Man füllt von der zu untersuchenden Substanz wechselnde Mengen in abgeschmolzene Ampullen ab und registriert differentialthermoanalytische Abkühlungskurven. Die Trennung in zwei Phasen gibt sich darin als Diskontinuität zu erkennen. Trägt man die

Temperaturen, bei denen diese Diskontinuität auftritt, gegen die Gesamtdichte der Substanz in der Ampulle auf, so findet man, daß die Temperatur bei steigender Dichte zuerst ansteigt und dann konstant bleibt, wenn die kritische Dichte überschritten ist. Die konstante Temperatur ist die kritische. Das Verfahren ist in dieser Form auf Substanzen beschränkt, deren kritischer Druck nicht größer ist als etwa 45 atm. Vergleiche mit Literaturwerten der kritischen Temperaturen von Diäthyläther, Aceton, Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan, Äthylacetat und Benzol ergaben Abweichungen bis 1,3 °C. / J. phys. Chem. 72, 4312 (1968) / -Hz. [Rd 956]

Alkoxy-*o*-benzochinone sind nach H.-W. Wanzlick und U. Jahnke durch basenkatalysierte Alkoholaddition an *o*-Chinone, die in Lösung erzeugt werden, herstellbar. Dehydrierung von Brenzcatechin und 4-Methylbrenzcatechin in Methanol und Äthanol mit PbO₂ in Gegenwart des Alkohols geben die Alkoxy-*o*-chinone in 18- bis ca. 60-proz. Ausbeute.



(2), R¹ = R² = CO₂CH₃

(3), R¹ = C₆H₅, R² = CN

(4), R¹ = C₆H₅, R² = CO₂CH₃

(1) ist leicht zu 2,5-Dihydroxy-*p*-chinon verseifbar, das mit Methanol und Spuren Mineralsäure in 2,5-Dimethoxy-*p*-chinon übergeht. Die sehr reaktionsfreudigen Alkoxy-*o*-chinone liefern mit CH-aciden Verbindungen, z. B. Malonsäuredimethylester, Benzylcyanid und Phenyllessigsäuremethylester, die Chinonmethide (2), (3) bzw. (4). / Chem. Ber. 101, 3744 (1968) / -Ma. [Rd 947]

LITERATUR

Handbuch der Lebensmittelchemie. Band 5, Teil 2: Obst, Gemüse, Kartoffeln, Pilze. Herausgeg. von L. Acker, K.-G. Bergner, W. Diemair, W. Heimann, F. Kiermeier, J. Schormüller und S. W. Souci. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968. 1. Aufl., XXIV, 608 S., 178 Abb., geb. DM 174,60 / US \$ 43.65.

In der modernen Lebensmittelchemie steht nicht mehr allein die chemische Analyse im Vordergrund, sondern vielmehr ist man bestrebt, die charakteristischen Elemente der Güte-merkmale zu erkennen, das Wesen und die Ursachen von Veränderungen aufzuklären und Herstellungs- sowie Aufbewahrungsbedingungen zu finden, die sich auf die Güte der Gegenstände günstig auswirken. Dieser Tenor drückt sich auch in dem übersichtlich disponierten Teilband [1] des neuen Handbuchs aus, sowohl in der Anlage der einzelnen Kapitel, für die die Herausgeber fachkundige Bearbeiter fanden, als auch darin, daß neue Formen der Lebensmittelkonservierung und Verarbeitung – z. B. Tiefgefrieren und Gefriertrocknen – sowie neue Nahrungsquellen, etwa Hefe und Algen, berücksichtigt werden. Die Autoren handeln das Gebiet in den Grundzügen ab und lassen technologische Aspekte nicht zu kurz kommen. Ausgewählte analytische Methoden werden so eingehend beschrieben, daß sich danach gut arbeiten läßt. Am Schluß eines jeden Beitrages wird die z. T. bis 1965 erfaßte Literatur genannt. Von den insgesamt 178 Abbildungen stehen 136 in den beiden Beiträgen von Czaja. Reiches Zahlenmaterial ist in den Tabellen zu finden. Druckfehlerln begegnet man selten; ernste sachliche Fehler hat der Rezensent

nicht angetroffen. Das sehr ausführliche Sachverzeichnis hilft, den reichen Inhalt des Bandes zu erschließen. (Auf ein Autorenverzeichnis wurde verzichtet.) Die Ausstattung ist ausgezeichnet.

Im Abschnitt „Obst“ berichtet das Kapitel „Frisches Obst“ (H. Drews, 75 S.) kurz über die Grundlagen des Obstbaues, über die Obstarten (Sortenkunde), die Zusammensetzung der Früchte der einzelnen Gruppen, die Methoden der Obstlagerung und die dabei auftretenden Veränderungen sowie die chemische Untersuchung des Obstes und gibt Hinweise für die lebensmittelrechtliche Beurteilung. Von Obstdauerwaren sind berücksichtigt: Tiefgefrorenes Obst (J. Gutschmidt, 17 S.), Obst in Dosen und Gläsern (A. S. Kovacs, 22 S.), Trockenobst (K. Herrmann, 12 S.), Früchte in Dickzucker (K. Herrmann, 4 S.). Von Obsterzeugnissen werden behandelt: Konfitüren, Marmeladen, Gelees, Muse etc. sowie Halberzeugnisse (K. Herrmann, 45 S.), Fruchtsäfte, Süßmoste, Konzentrate, Fruchtmuttersäfte und Obstsirupe (K. Herrmann, 63 S.) sowie Fruchtsaftgetränke und sonstige alkoholfreie Erfrischungsgetränke (E. Benk, 20 S.). Es folgt ein Beitrag über die mikroskopische Untersuchung von Obst und Obsterzeugnissen (A. Th. Czaja, 52 S.).

Ähnlich gegliedert ist auch der Abschnitt „Gemüse“. Das Kapitel „Frischgemüse“ bearbeitete P. Nehring (51 S.). Über Gemüsedauerwaren unterrichten die Kapitel: Tiefgefrorenes Gemüse (J. Gutschmidt, 33 S.), Gemüse in Dosen und Gläsern (P. Nehring, 38 S.), eingesäuertes Gemüse (F. Martens, 18 S.), Trockengemüse (K. Herrmann, 6 S.), Tomatensäfte und andere Tomatenprodukte sowie andere Gemüsesäfte (K. Herrmann, 16 S.). Je ein Kapitel ist den

[1] Vgl. Angew. Chem. 79, 195 (1967).