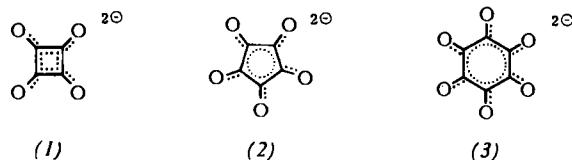


Neue aromatische Systeme

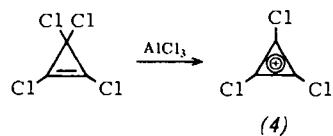
Von R. West^[*]

Vor kurzem wurde erkannt, daß die cyclischen Anionen $C_nO_n^{2-}$ der Qudrätsäure (1), der Krokonsäure (2) und der Rhodizonsäure (3) eine homologe Reihe aromatischer Verbindungen bilden.

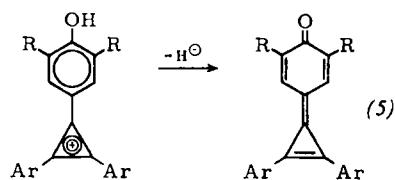


Strukturuntersuchungen zeigen, daß diese Anionen symmetrische, planare Strukturen mit beträchtlichen π -Bindungsanteilen der CC-Bindungen haben. Die Eigenschaften dieser Substanzen sind mit den Vorhersagen der Hückel-LCAO-MO-Theorie im allgemeinen gut vereinbar.

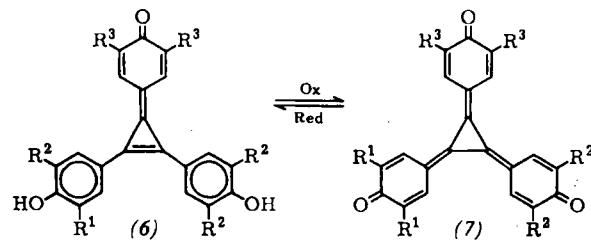
Die Reaktion von Tetrachlorcyclopropen mit $AlCl_3$ führt zum Trichlorcyclopropeniumion (4), einem aromatischen System, in dem die CC-Bindungen noch fester als selbst im Benzol sind! Bei der Umsetzung von $C_3Cl_3^+$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen werden ein, zwei oder drei Chloratome durch aromatische Reste ersetzt.



Trägt einer der aromatischen Ringe eine *p*-Hydroxygruppe, so wird das Triaryl-cyclopropeniumion leicht zu einem chinoiden System (5) deprotoniert.



Tragen hingegen alle drei aromatischen Ringe Hydroxygruppen, dann erhält man die Verbindungen (6), die sich zu Trichinoncyclopropanen (7) oxidieren lassen. (7) sind stabile, dunkel-purpurfarbene Festkörper mit einer völlig neuartigen Elektronenstruktur.



[*] Prof. Dr. R. West

Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, Wisc. 53706 (USA), z. Zt.
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Bei den Redoxvorgängen (6) \rightleftharpoons (7) können die als Zwischenprodukte auftretenden Anionradikale und Monoradikale ESR-spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert werden.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 17. Dezember 1968;
GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 4. November 1968]

[VB 183]

Untersuchungen zum Mechanismus mischfunktioneller Oxygenasen

Von V. Ullrich^[*]

Mischfunktionelle Oxygenierungen verlaufen nach der Gleichung:



RH = organisches Substrat, DH₂ = Wasserstoffdonor, reduziert

Der sehr komplizierte Ablauf der enzymatischen Reaktionen läßt sich von drei Aspekten her betrachten:

1. Wie wird das Sauerstoffmolekül aktiviert?
2. Wie werden die Elektronen auf den Sauerstoff übertragen?
3. Wie ist der Elektronentransport mit der Hydroxylierung der Substrate gekoppelt?

Zum Verständnis der Sauerstoffaktivierung wurden die bisher beschriebenen Modellsysteme^[1] weiterentwickelt. Die Reduktion des Sauerstoffs mit dem Eisen(II)-thiosalicylsäure-Komplex führt zu einem elektrophilen, oxenoiden Sauerstoffkomplex^[**], der Aliphaten, Aromaten und Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen in gleicher Weise wie enzymatisch aktivierter Sauerstoff hydroxyliert. Eine entscheidende Rolle in diesem System spielt Schwefel als Ligand, der zusammen mit dem Fe^{2+} -Ion die Zweielektronenreduktion des Sauerstoffmoleküls ermöglicht.

Bei vielen mischfunktionellen Oxygenasen ist Cytochrome P 450 an der Sauerstoffaktivierung beteiligt. Für seine Reaktion mit Sauerstoff konnte eine 1:1-Stöchiometrie und eine Reaktionsgeschwindigkeit $t_{1/2}$ von etwa 300 msec ermittelt werden. Die ungewöhnlichen spektralen und chemischen Eigenschaften des Cytochroms P 450 könnten in seiner Eigenschaft als Zweielektronendonator begründet sein.

Am Beispiel der Hydroxylierung von Cyclohexan in der Mikrosomenfraktion der Leber kann anhand des CO-Wirkungsspektrums die Beteiligung des Cytochroms P 450 an der Sauerstoffaktivierung bewiesen werden.

Wie andere Substrate des mikrosomalen mischfunktionellen Oxygenasesystems^[2] bewirkt Cyclohexan eine Veränderung des Spektrums von oxidiertem Cytochrome. Das Ausmaß der spektralen Verschiebung ist linear mit der Enzymaktivität korreliert. Damit wird die Vermutung^[2] bestätigt, daß die Änderung des Spektrums auf der Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes beruht. Nur etwa 12% des in Rattenlebermikrosomen vorhandenen Cytochroms P 450 können den Enzym-Substrat-Komplex bilden. Nach Vorbehandlung der Tiere mit Luminal erhöht sich dieser Wert auf 32%.

[*] Dr. V. Ullrich
Physiologisch-chemisches Institut der Universität
63 Gießen, Friedrichstraße 24

[1] V. Ullrich u. H. Staudinger in B. Hess und H. Staudinger: Biochemie des Sauerstoffs. Springer-Verlag, Berlin 1968, S. 229.

[**] Ein „oxenoider“ Komplex ist definiert durch die Fähigkeit zur Übertragung eines Sauerstoffatoms mit sechs Elektronen.

[2] J. B. Schenkman, H. Remmer u. R. W. Estabrook, Molecular Pharmacol. 3, 113 (1967).