

Neuere Untersuchungen zur Biosynthese der Flavonoide

Von H. Grisebach^[*]

Die aus L-Phenylalanin durch das Enzym Phenylalanin-Ammoniumlyase gebildete *trans*-Zimtsäure ist eine wichtige Vorstufe für die Bildung der Flavonoide. Ihre Hydroxylierung zur *p*-Hydroxizimtsäure (*p*-Cumarsäure) wird durch eine Mikrosomenfraktion aus Erbsen katalysiert^[1]. Das Enzym gehört zu den mischfunktionellen Hydroxylasen; es konnte nachgewiesen werden, daß hierbei auch das ehemalige *p*-H-Atom in die *o*-Stellung zur Hydroxygruppe („NIH-Verschiebung“) wandert. Eine derartige Reaktion findet sich auch bei der Biosynthese mehrerer Flavonoide.

Zur weiteren Hydroxylierung der *p*-Cumarsäure zur Kaffeesäure kann ein Enzym (oder mehrere Enzyme) vom Phenolase-Typ dienen^[2]. Dieses aus Mangold angereicherte Enzym vermag auch mehrere Flavonoide in der 3'-Position des B-Ringes zu hydroxylieren.

Nach unseren Arbeiten sind Chalkone die zentralen Zwischenstufen der Flavonoid-Biosynthese. Die erstmals von

[*] Prof. Dr. H. Grisebach
Biologisches Institut II der Universität
78 Freiburg, Schänzelstraße 9/11

[1] D. W. Russel u. E. E. Conn, Arch. Biochem. Biophysics 122, 256 (1967).

[2] P. F. T. Vaughan u. V. S. Butt, Biochem. J., im Druck.

E. Wong angereicherte Chalkon-Flavanon-Isomerase konnte in allen bisher untersuchten Pflanzen nachgewiesen werden. Es liegen teilweise mehrere Isozyme vor, deren Substratspezifität untersucht wurde. Die Frage, ob die weiteren Umwandlungen von der Chalkon- oder Flavanonvorstufe ausgehen, ist noch offen. Hierzu wurden kinetische Untersuchungen mit dem Paar [¹⁴C]-Chalkon/[³H]-Flavanon durchgeführt.

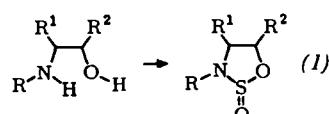
Cumöstane und verwandte Naturstoffe sind biogenetisch zu den Isoflavonen zu rechnen, die ebenso wie die Isoflavanone in Cumöstane umgewandelt werden können. Cumöstrol und ein neues Cumöstan wurden aus der Mung-Bohne (*Phaseolus aureus*) isoliert.

In Keimlingen der Mung-Bohne kann Dihydrodaidzein in Daidzein übergehen. Dihydroisoflavone sind wahrscheinlich jedoch keine Zwischenstufen der Isoflavon-Biosynthese. An [²⁻¹⁴C-3-³H₂]-7,4'-Dihydroxyflavanon und [²⁻¹⁴C-2-³H]-5,7,4'-Trihydroxyflavanon wurde das Schicksal des Wasserstoffs beim Übergang in die Isoflavone verfolgt. Das H-Atom an C-2 bleibt erhalten, während ein H-Atom an C-3 verloren geht. Nach Arbeiten von W. Barz in unserem Institut unterliegen einige Isoflavone und Cumöstrol in *Cicer arietinum* und *Phaseolus aureus* einem Umsatz („turnover“), wobei die biologische Halbwertszeit in der Größenordnung von 50 Std. liegt. Bei zukünftigen Untersuchungen über den Stoffwechsel dieser Verbindungen müssen daher Auf- und Abbau berücksichtigt werden.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 24. Februar 1969] [VB 197]

RUNDSCHEAUF

1,2,3-Oxathiazolidine, ein neues heterocyclisches System, synthetisierten J. A. Deyrup und C. L. Moyer. 1,2,3-Oxathiazolidin-S-oxide (1) werden durch Reaktion von β -Aminalkoholen mit SOCl_2 in Gegenwart von Basen wie Triäthylamin oder Pyridin als Protonenacceptor in Hexan oder Benzol erhalten. Die Ausbeuten lagen zwischen 15 und 99 %. In

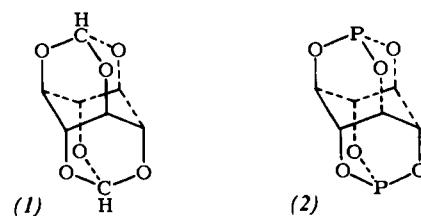


mehreren Fällen wurden *cis-trans*-Isomere beobachtet, die einer Asymmetrie am S-Atom zugeschrieben werden. Die Cyclisierung ließ sich auch auf größere Ringe übertragen, wie die Umwandlung von 3-tert.-Butylamino-1-propanol in 3-tert.-Butyl-tetrahydro-1,2,3-oxathiazin-S-oxid zeigt. / J. org. Chemistry 34, 175 (1969) / -Ma. [Rd 9]

Die Erhöhung der katalytischen Aktivität von Magnesium-oxiddipulver für den Wasserstoff-Deuterium-Austausch unter UV-Bestrahlung von 3 bis 7 eV (180–400 nm) untersuchten C. G. Harkins, W. W. Shang und T. W. Leland. Die relative Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ergibt, über der Energie des verwendeten Lichtes aufgetragen, deutliche Maxima bei 5.7, 4.9 und 4.0 eV. Zur Interpretation dieser photokatalytischen Maxima wird die Bänderstruktur von MgO unter Berücksichtigung von Verunreinigungen im Innern und adsorbiertem Wasser diskutiert. Die Autoren folgern, daß von verschiedenen Ausgangszuständen aus ein katalytisch wirksamer Oberflächenzustand erreicht wird. Für die katalytische Aktivität sollen Hydroxidgruppen an der Oberfläche mit lokalisierten Defektelektronen verantwortlich sein, anders ausgedrückt, an die Oberfläche

gebundene OH-Radikale. Die „Reaktionsgeschwindigkeitspektroskopie“ sollte auch bei der Untersuchung anderer katalytischer Effekte an Halbleiter- oder Isolatoroberflächen von Nutzen sein. / J. physic. Chem. 73, 130 (1969) / -Hz. [Rd 13]

Hexaoxadiamantane synthetisierten O. Vogl, B. C. Anderson und D. M. Simons. Die Reaktion von Scyllit (all-trans-Hexahydroxycyclohexan) mit Triäthyl-orthoformiat in DMSO, Succinodinitril, Tetramethylsulfon, Acetanhydrid usw. bei 150–200 °C gibt ein polymeres Produkt, dessen Pyrolyse bei 250–350 °C Hexaoxadiamantan (1) liefert, Fp = 302–304 °C.



Die mäßige Ausbeute von ca. 15 % ist auf zahlreiche Nebenreaktionen zurückzuführen. Die Reaktion von Scyllit mit Trimethylphosphit in DMSO gab analog zu (1) Hexaoxadi-phosphadiamantan (2), Fp = 276–280 °C. / J. org. Chemistry 34, 204 (1969) / -Ma. [Rd 10]

Die katalytische Reduktion von Distickstoffoxid durch Dinitridohydridotris(triphenylphosphin)kobalt untersuchten L. S. Pu, A. Yamamoto und S. Ikeda. N₂O, das in biologischen Systemen als kompetitiver Inhibitor der Stickstoff-Fixierung wirkt, wurde mit H(N₂)Co[P(C₆H₅)₃]₃ in Benzol umgesetzt. Dabei färbte sich die rote Lösung unter Aufbrausen zunächst