

Die Drehwerte und Schmelzpunkte des β - Δ^4 -Pregnen-
triol (17, 20, 21) on (3) und seines Acetates sind in der
folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle.

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_{20}^D$ (in Dioxan)
β - Δ^4 -Pregnen- triol	189—190°	+ 63°
Diacetat	189—190°	+ 125°

Die neu dargestellten Verbindungen wurden sowohl an
der nebbierenlosen Katze auf Cortinwirkung als auch am
Kaninchen auf Corpus luteum-Hormonwirkung geprüft.
A. SERINI und W. LOGEMANN haben vor kurzem mitgeteilt,
daß das α - Δ^4 -Pregnen-
triol (17, 20, 21) on (3) mit 15 mg im
Cortin-Test unwirksam ist. Auch das hier beschriebene
 β - Δ^4 -Pregnen-
triol (17, 20, 21) on (3) ist, obwohl es hinsicht-
lich der Seitenkette am Kohlenstoffatom 17 die Konfigu-
ration der natürlichen Rindenstoffe besitzt, mit 15 mg un-
wirksam. Dieser Befund steht mit der Feststellung von
T. REICHSTEIN, daß für die Cortinwirkung eine Ketol-
gruppierung notwendig ist, in Einklang.

Im Corpus luteum-Hormon-Test zeigte das Δ^4 -17-Pregna-
dienol (21) on (3), mit 15 mg geprüft, keine Wirksamkeit.
Da die isomere Verbindung, das Δ^4 -20-Pregnen-
dienol (17) on (3),
mit 7,5 mg wirksam ist, so wird man die tert.äre Hydroxyl-
gruppe der letzteren Verbindung für die physiologische Akti-
vität verantwortlich machen können¹. Auch das oben be-
schriebene β - Δ^4 -Pregnen-
triol erwies sich im Corpus luteum-
Hormon-Test als unwirksam.

Die physiologischen Untersuchungen wurden von Dr.
W. HOHLWEG ausgeführt.

Berlin, Hauptlaboratorium der Schering A.G., den
9. März 1939. W. LOGEMANN.

Fumarathydrase, ein gelbes Ferment.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß in der Hefe
ein Fumarat hydrierendes Ferment enthalten ist, welches mit
Succinoddehydrase nicht identisch ist². Bei der Kennzeich-
nung der Fumarathydrase ergab sich eine weitgehende Ähn-
lichkeit dieses Fermentes mit dem „gelben Ferment“ von
WARBURG und CHRISTIAN³, sowohl in kataphoretischen Ver-
suchen, wie auch im Verhalten gegen Adsorptions- und
Fällungsmittel. Flavoproteinpräparate aus Hefe enthalten
Fumarathydrase auch nach ihrer Reinigung durch Elektro-
phorese nach THEORELL⁴ oder durch Adsorption nach WEY-
GAND und STOCKER⁵.

Die Wirksamkeit von Präparaten verschiedener Darstel-
lung und verschiedenen Reinigungsgrades stehen jedoch in den
Systemen der Hexosephosphatdehydrierung mit Methylen-
blau oder mit Sauerstoff und der Fumarathydrasierung nicht
im gleichen Verhältnis⁶. Durch wiederholte Umfällung der
Enzymlösungen mit Ammonsulfat und nachfolgende lang-
dauernde Dialyse bei 0° gelingt es weiterhin, die Fumar-
säure hydrierende Wirkung ohne Schädigung des „gelben
Fermentes“ vollkommen zu zerstören. Fumarathydrase ist
also nicht identisch mit den „gelben Fermenten“, die im
System der Hexosephosphatdehydrierung mit Methylenblau
oder Sauerstoff wirken⁶.

Bei der Behandlung mit gewissen Adsorptionsmitteln
wurde eine starke Abschwächung der Fumarathydrase beob-
achtet, die durch Zugabe von Hefekochsaft völlig, von reinem
Lactoflavinphosphat teilweise wieder aufgehoben werden
kann⁶. Es gelang nun nach der Methode von WARBURG und
CHRISTIAN durch Zugabe von Säure in ammoniu fathaltiger
Lösung⁷ eine vollständige Abspaltung der prosthetischen
Gruppe der Fumarathydrase ohne wesentliche Schädigung

¹ Vgl. H. H. INHOFFEN, W. LOGEMANN, W. HOHLWEG
u. A. SERINI, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1024 (1938).

² F. G. FISCHER u. H. EYSENACH, Liebigs Ann. 530, 99
(1937).

³ O. WARBURG u. W. CHRISTIAN, Biochem. Z. 266, 377 (1933).

⁴ H. THEORELL, Biochem. Z. 278, 291 (1935).

⁵ F. WEYGAND u. H. STOCKER, Hoppe-Seylers Z. 247, 167
(1937).

⁶ F. G. FISCHER u. A. ROEDIG, Vortrag am 20. Dezember
1937 im Colloquium des Kaiser Wilhelm-Institutes für
medizinische Forschung in Heidelberg. Z. angew. Chem. 51,
82 (1938).

⁷ O. WARBURG u. W. CHRISTIAN, Biochem. Z. 298, 150 (1938).

der Proteinkomponente durchzuführen. Die für sich un-
wirksame Proteinlösung erhält nach Zugabe des Abgetrenn-
tes die ursprüngliche Aktivität fast vollständig wieder.
Codehydrase I und II sind wirkungslos. Lactoflavinphosphat
und Lactoflavin führen, in Übereinstimmung mit den frühe-
ren Versuchen, nur eine teilweise Reaktivierung herbei. Mit
reinem Alloxazin-Adenin-Dinucleotid¹ hingegen wird die
volle ursprüngliche Wirksamkeit wieder hergestellt.

Die Wirksamkeit der reaktivierten Fumarathydrase
wurde durch Färbung von Leuko-Methylviolett in An-
wesenheit von Fumarat bestimmt, unter den früher² an-
gegebenen Bedingungen.

Zugesetzte Menge Dinucleotid	Zeit der Reoxydation von Leuko-M.-V.	Zugesetzte Menge Dinucleotid	Zeit der Reoxydation von Leuko-M.-V.
—	120'	0,4 γ	3' 15"
0,0004 γ	65'	0,8 γ	2' 32"
0,0008 γ	43'	4,0 γ	1' 50"
0,004 γ	26'	8,0 γ	1' 30"
0,04 γ	5' 30"		

Vor der Spaltung benötigte die gleiche Fermentmenge
1' 20". Die Rekombination von Eiweiß und prosthetischer
Gruppe ist erst nach mehreren Stunden vollendet.

Dinucleotid und Ferment-Protein sind schwächer asso-
ziiert als in den anderen bisher genauer beschriebenen „gelben
Fermenten“. Fumarathydrase wird daher bei der Dialyse
inaktiviert, während z. B. das Methylenblau hydrierende
„gelbe Ferment“ erhalten bleibt. Das Fermentprotein be-
darf zur Herstellung seiner vollen Wirksamkeit eines Über-
schusses von Alloxazin-Adenin-Dinucleotid. Nimmt man
an, daß bei kleinen Dinucleotidkonzentrationen die prosthe-
tische Gruppe nahezu vollständig an das Fermentprotein ge-
bunden ist, dann errechnet sich unter den angegebenen Be-
dingungen pro Mol und Minute eine Übertragung von 2500 bis
3000 Mol Wasserstoff auf Fumarsäure.

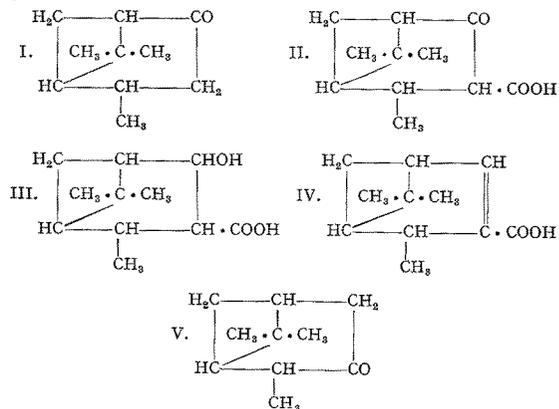
Die Verschiedenheit der Fumarathydrase von den bisher
beschriebenen „gelben Fermenten“ steht fest. Xanthin- und
d-Aminosäuredehydrase sind in den verwendeten Ferment-
präparaten aus Hefe schon vor ihrer Reinigung nicht ent-
halten. Die beiden anderen, mit Sauerstoff bzw. Methylen-
blau reagierenden gelben Dihydropyridindehydrasen konnten
durch Elektrophorese im alkalischen Gebiet von der Fumar-
thydrase abgetrennt werden; dabei wurde die letztere auf das
zofache angereichert.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität, den
12. März 1939. F. G. FISCHER. A. ROEDIG. K. RAUCH.

Totalsynthese des Pinens.

(Vorläufige Mitteilung.)

Ausgehend vom Verbanon, über dessen Totalsynthese wir
kürzlich berichteten [Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 788 (1937)],
haben wir jetzt die bisher noch nicht gelungene Totalsynthese
des α -Pinens bzw. Pinocampbons auf folgende Weise durch-
geführt:



¹ Siehe Fußnote 7 auf nebenstehender Spalte.

² Siehe Fußnote 2 auf nebenstehender Spalte.