

Die Klasse C_1 ist nur für mindestens vier Atome möglich (ABCD), da sich durch drei verschiedene Atome stets eine Symmetrieebene legen läßt.

Die Klassen D_n können in Molekülen der Formel:



vorkommen. Die einfachgestrichenen Atomarten befinden sich in allgemeiner Lage. Die doppeltgestrichenen liegen auf den zweizähligen Achsen, die dreifach gestrichenen auf der n-zähligen Achse. Das vierfach gestrichene Atom befindet sich im Kreuzungspunkt der n-zähligen Achse mit den zweizähligen Achsen. Auf diesem Ort kann natürlich im Unterschied zu den anderen Lagen nur ein Atom einer Art vorkommen. Als Mindestformel ergibt sich für D_n :



Alle optisch aktiven Moleküle müssen dem Formeltyp Gl. (1) oder dem Formeltyp Gl. (2) angehören. Man kann also einerseits ans diesen Formeln entscheiden, ob eine Molekül mit gegebener Molekularformel überhaupt optisch aktiv sein kann. Andererseits kann man die Formeln aller möglichen optisch aktiven Molekülen aufschreiben.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der Formeln sei die Frage nach der „einfachsten“ optisch aktiven Molekül behandelt. Zunächst ist klar, daß diese Molekül mindestens vier Atome enthalten muß; denn es läßt sich, wie oben erwähnt, durch drei Atome stets eine Symmetrieebene legen. Die möglichen Kombinationen von vier Atomen muß man also der Reihe nach aufschreiben und zusehen, welche dieser Kombinationen gemäß den Formeln Gl. (1) und (2) optische Aktivität zeigen können:

Formel	optische Aktivität	Symmetrieklasse
A_4	+	D_4
A_2B	-	
A_1B_2	+	C_1
A_1BC	-	
$ABCD$	+	C_1

Es ergeben sich also drei „einfachste“ optisch aktive Moleküle, von denen die der Symmetrie C_1 dem „asymmetrischen Kohlenstoff-Atom“ entspricht, wenn man in das Zentrum noch ein Kohlenstoff-Atom einführt. Überraschend ist die Möglichkeit optischer Aktivität bei Molekülen der Zusammensetzung A_2B_2 , und sogar A_4 . Eine Konfiguration A_2B_2 , die optisch aktiv sein könnte, liegt (worauf Fehér in der Diskussion aufmerksam machte) im H_2O_2 vor. Die optisch aktive Konfigu-

ration A_4 kann man sich räumlich am besten mit Hilfe eines rhombischen Quaders von der Form einer Streichholzschachtel vorstellen, an dem man vier Ecken so mit gleichwertigen Atomen besetzt, daß sich die kürzesten Verbindungslien je zweier Atome in der Projektion kreuzen.

Entsprechend lassen sich die optisch aktiven Konfigurationen für Moleküle aus mehr Atomen ableiten.

Von den Aussagen über die optische Aktivität von Molekülen auf Grund der Formeln Gl. (1) und (2) ist natürlich nur die Aussage eindeutig, daß eine Molekül bestimmten Formeltyps nicht optisch aktiv sein kann. So ist es z. B. ausgeschlossen, daß eine Molekül A_3B_3 optisch aktiv ist. Andererseits kann man nur sagen, daß ein bestimmter Formeltyp, der den Formeln Gl. (1) und (2) entspricht, optisch aktiv sein kann. Es besteht natürlich die Möglichkeit, daß eine solche Molekül höhere Symmetrie besitzt (z. B. wird A_4 meist Tetraedersymmetrie mit Symmetrieebenen haben), oder daß die optische Aktivität nicht beobachtbar ist, da durch innermolekulare Schwingungen in kürzester Zeit Racemisierung erfolgt (H_2O_2).

Die bisher bekannten optisch aktiven Moleküle gehören zum überwiegenden Teil der Symmetrieklasse C_1 an („asymmetrisches C-Atom“ und z. T. „Molekularasymmetrie“), es sind weiter Beispiele für die Klasse C_1 bekannt (z. B. Weinsäure, Spirane, Diphenyl-Derivate), unter den komplexen Metallverbindungen kennt man Beispiele für D_3 (z. B. $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ = $[Al(CO_4)_6]^{3-}$).

Die behandelten „einfachsten“ optisch aktiven Moleküle aus vier Atomen lassen sich sämtlich mittels des bekannten Kuhnschen Oszillatorenmodells¹⁾ beschreiben; das ein physikalisches Bild für das Zustandekommen der optischen Aktivität bietet, worauf hier im einzelnen nicht näher eingegangen sei. Es ist allerdings zu beachten, daß die meist beschriebene Form dieses Modells (zwei Oszillatoren, senkrecht zueinander schwingend, in verschiedenen Ebenen) falsch ist und aus Symmetriegründen keine optische Aktivität ergeben kann²⁾. Dieses Modell enthält nämlich zwei Symmetrieebenen, die sich unter rechtem Winkel in einer zweizähligen Achse schneiden (Symmetrieklasse C_{2v}). Erst bei Aufgabe dieser Symmetrieebenen ergibt sich ein wirklich drehendes Modell, in das die zur Hervorbringung der Aktivität notwendige Kopplung zwischen den beiden Oszillatoren sinnvoll eingeführt werden kann.

Eingeg. 4. September 1944. [A. 47.]

¹⁾ Vgl. z. B. Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik Bd. 8, III.

²⁾ Hierauf wies auch kürzlich E. Hückel (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 13 [1944] hin.

Über die Anwendung der Emissionsspektroskopie zum Studium innermolekularer Vorgänge bei mehratomigen Molekülen

Von Prof. H. SCHÜLER, KWI für Physik, Berlin-Dahlem

Vor kurzem ist von dem Vf. u. A. Woeldike eine Glimmentladungsröhre zur Anregung organischer Substanzen durch Elektronenstoß (Emissionsspektren) beschrieben worden¹⁾). Die inzwischen an einer Reihe von Substanzen gemeinsam durchgeführten Untersuchungen lassen erkennen, welche Möglichkeiten diese Untersuchungsmethode eröffnet. Im folgenden sei ein kurzer Überblick über die bisherigen Befunde gegeben.

Bekanntlich werden für die Bindungen der Atome in der Molekül die Elektronen verantwortlich gemacht, ihr Verhalten und ihre Anordnung bestimmen auch den chemischen Charakter der Molekül. Da sich nun einerseits die Zustände der Elektronen durch spektroskopische Beobachtungen beurteilen lassen, und die Elektronen andererseits die chemische Reaktionskinetik beherrschen, so kann man mit Hilfe der Spektroskopie die inneren Vorgänge in der Molekül studieren. Zu der Absorptionsspektroskopie, von der bereits ein sehr umfangreiches Material zur Verfügung steht, tritt nun die Emissionsspektroskopie.

Von Bedeutung ist, daß bei beiden Anregungsarten: Lichtanregung (Absorption), Elektronenstoßanregung (Emission), die Elektronen der Molekül oft nicht in gleicher Weise beeinflußt werden. Auf Grund der Beobachtungen an Molekülen, die eine $C=O$ -Gruppe enthalten, wurde der Anregungsmechanismus der $C=O$ -Gruppe in folgender Weise beschrieben: In dieser Gruppe werden bei beiden Anregungsarten Elektronen des Sauerstoffs angeregt, u. zw. durch Licht eins der einsamen (nicht bindenden) Elektronen des Sauerstoffs und durch Elektronenstoß ein Elektron der Doppelbindung²⁾.

Weiter gibt es Fälle, wo durch Licht bestimme Zentren in der Molekül angeregt werden, die durch Elektronenstoß überhaupt nicht anzuregen sind; solche Fälle liegen z. B. beim Chlorbenzol, Brombenzol und Chinon vor³⁾. Das weist darauf hin, daß der Energiemechanismus in der Molekül differenzierter ist, als man nach den Absorptionsversuchen allein annehmen könnte.

Eine andere Gruppe von Beobachtungen zeigt, daß es bei vielatomigen Molekülen angeregte Zustände gibt, wo ein natürlicher Zerfall der Molekül eintritt, bei dem eins der Molekülbruchstücke im angeregten Zustand zurückbleibt. Solche angeregten Molekülbruchstücke senden dann ein arteiges Spektrum aus. Diese Emissionspektren sind deshalb besonders interessant, weil sie von kurzebigem Molekülkonfigurationen Kenntnis geben, die man einerseits chemisch nicht feststellen kann, die aber doch andererseits bei chemischen Umsetzungen eine Rolle spielen. So ist z. B. beim Toluol, Äthylbenzol und n-Propyl-benzol die allen gemeinsame C_6H_5 -Konfiguration beobachtet worden⁴⁾.

Außer den Bindungsenergien in der Molekül, die etwa zwischen 60 und 200 cal/Mol liegen, gibt es noch Wechselwirkungsenergien innerhalb einer Molekül oder zwischen Molekülen, die ungefähr zehnmal so klein sind. Gemeint sind die H-Brücken. Ihr Energiemechanismus hat sich bisher noch nicht restlos erfassen lassen, offensichtlich ist er aber für die inneren Vorgänge in der Molekül von grundsätzlicher Bedeutung. Beobachtungen an den Emissionsspektren des Chinons und Phenols⁵⁾ lassen die Wirkung der H-Brücken erkennen.

Es ist damit ein neuer Weg gegeben, die Existenz von H-Brücken nachzuweisen und ihre Eigenschaften zu studieren.

Aus den bisher vorliegenden Befunden könnte man noch zahlreiche Tatsachen anführen, die unmittelbar mit den Problemen der inneren Vorgänge bei mehratomigen Molekülen zusammenhängen; so haben z. B. auch Beobachtungen am Emissionsspektrum des Wassers Aufschluß über den Anregungsmechanismus in der H_2O -Moleköl gegeben^{6).}

Soweit sich bisher überblicken läßt, ist bereits bei Molekülen mit wenigen Atomen der innere „Lebensprozeß“ reichhaltiger, als man von vornherein erwarten möchte. Es ist anzunehmen, daß die Aufdeckung der Zusammenhänge dort sich auch auf die Kenntnis von den Vorgängen bei den großen biologischen Molekülen auswirken wird. Es handelt sich, ganz

allgemein ausgedrückt, um den Versuch, den physikalischen Erfahrungsbereich in enge Verbindung zu bringen mit der chemischen und biologischen Erscheinungswelt.

Die vorstehende kurze Notiz soll nicht eine Darstellung der bisherigen Befunde geben, sondern lediglich ein Hinweis sein für interessierte Kreise auf Versuche, die ihrerseits ja nur einen Anfang darstellen.

Eingeg. 24. Januar 1944. [A. 19.]

¹⁾ Chem. Technik 15, 99 [1942]. Weitere Arbeiten von H. Schiller u. A. Woeldike in der Physik. Z.: ²⁾ 42, 890 [1941]; Grundsätzliches zur Anregung organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung. ³⁾ 43, 17 [1942]; Weitere Untersuchungen organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung. ⁴⁾ 43, 415 [1942]; Über die unterschiedliche Wirkung von Elektronenstoß und Licht bei Anregung organischer Moleküle. ⁵⁾ 43, 520 [1942]; Spektroskopischer Nachweis der H-Brücken-Bildung beim Chinon durch Elektronenstoßanregung. ⁶⁾ 44, 835 [1943]; Über den Anregungsmechanismus im H_2O -Moleköl auf Grund der Befunde an seinem Emissionsspektrum im Sichtbaren.

Chemie und Biologie der Oxyaminoäuren*

Von Dr. rer. nat. habil. LEONHARD BIRKOFER, Heidelberg

Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie

Die Eiweißkörper bauen sich bekanntlich aus einer Reihe von Aminoäuren auf. Um zu erfahren, ob alle bekannten Aminoäuren für die Ernährung gleich wichtig sind, führte W. C. Rose¹⁾ Fütterungsversuche an Ratten und Hunden durch mit einer Diät, die aus Kohlenhydraten, Fetten, anorganischen Salzen und Vitaminen in hinreichender Menge bestand. An Stelle von Proteinen wurden die zu untersuchenden Aminoäure-Gemische verfüttert. Rose stellte fest, daß bei den Tieren nach Verfütterung von Gemischen der bis zum Jahre 1934 bekannten Aminoäuren Wachstumsstillstand eintrat. Dieser konnte jeweils durch Zusatz eines Protein-Hydrolyses behoben werden. Mit Hilfe dieses Wachstumstestes gelang es Rose, aus Fibrin eine bis dahin noch unbekannte Aminoäure, das Threonin, zu isolieren, das nach Zusatz zu dem bei der Diät verwandten Aminoäure-Gemisch das gleiche Wachstum wie Protein-Fütterung gewährleistete. Nun konnte Rose die Aminoäuren in für das Wachstum „wesentliche“ und „nichtwesentliche“ trennen (Tab. 1).

Tabelle 1.

wesentliche	nicht wesentliche
Lysin.....	1,0
Tryptophan	0,2
Histidin.....	0,4
Phenylalanin	0,7
Leucin.....	0,8
Isoleucin.....	0,5
Threonin.....	0,6
Methionin.....	0,6
Valin.....	0,7
Arginin.....	0,2
	Glycin
	Alanin
	Serin
	Norleucin
	Asparaginsäure
	Glutaminsäure
	Oxyglutaminsäure
	Prolin
	Oxyprolin
	Citrullin
	Tyrosin
	Cystein

Von den in der Tabelle aufgeführten 22 Aminoäuren sind nur 10 für die Ernährung unerlässlich. Die „nichtwesentlichen“ Aminoäuren können offenbar synthetisiert werden, da ja alle Aminoäuren zum Aufbau der Organ-Proteine erforderlich sind.

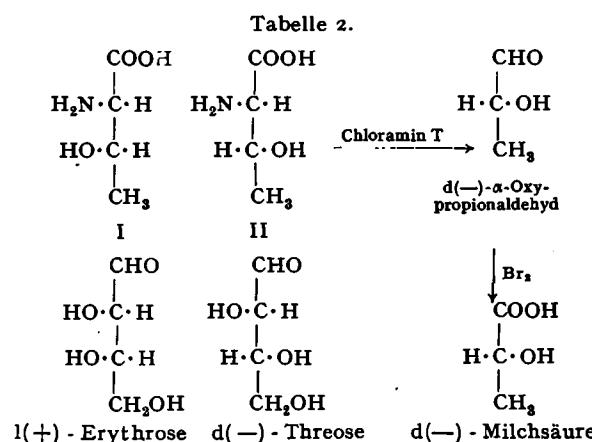
Reichliche Gaben von nicht wesentlichen Aminoäuren setzen die zum Wachstum erforderliche Menge der „wesentlichen“ Aminoäuren auf einen geringen Prozentsatz herab. Die Zahlen in Tab. 1 geben diese Mindestmenge in Prozent der Gesamtnahrung an.

Einige der wesentlichen Aminoäuren, z. B.: Phenylalanin, Leucin, Isoleucin und Valin, können in der Nahrung durch die entsprechenden Oxy- oder Ketosäuren ersetzt werden. Die Aminierung findet in diesem Falle im Organismus statt.

Konstitution und Synthese.

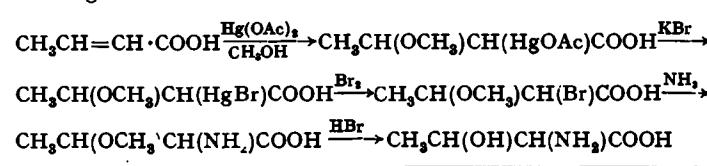
Rose konnte das Threonin als α -Amino- β -oxy-buttersäure identifizieren²⁾. Da es 2 asymmetrische C-Atome aufweist, gibt es 4 optisch aktive Formen. Es war nun zu entscheiden, welche Konfiguration die aus Fibrin isolierte Säure hatte. Sie zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D = -28^\circ$. Die Reduktion mit HJ und rotem Phosphor³⁾ führte zu einer rechtsdrehenden α -Amino-buttersäure, die identisch war mit der von Emil Fischer⁴⁾ synthetisch sowie von S. Oikawa⁵⁾ aus biologischem Material dargestellten. Somit war die räumliche Lage der Amino-Gruppe festgelegt⁶⁾. Die rechtsdrehende α -Amino-

buttersäure gehört wie fast alle natürlich vorkommenden Aminoäuren der l-Reihe an und ist nach der neueren Nomenklatur l(+)- α -Amino-buttersäure. Für die neue Säure aus Fibrin standen nun nur noch 2 Konfigurationen zur Diskussion:



Formel I ist analog der Struktur der l(+)-Erythrose, während Formel II der Konfiguration der d(-)-Threose entspricht. Bekanntlich werden Aminoäuren mit Chloramin T zum entsprechenden um ein C-Atom ärmeren Aldehyd oxydiert; so mußte sich die α -Amino- β -oxy-buttersäure in einen α -Oxy-propionaldehyd überführen lassen und weiter durch Oxydation in die entsprechende Milchsäure. Da hierbei d(-)-Milchsäure entstand, war die Stellung der Oxy-Gruppe ebenfalls gesichert. Die neue Aminoäure leitet sich also von der d(-)-Threose ab und wurde d(-)-Threonin (II) genannt. Diese Bezeichnung ist nicht ganz glücklich, da Threonin wie alle anderen natürlichen Aminoäuren besser zur l-Reihe gerechnet wird. Legt man die Konfiguration nach einem Vorschlag von Kögl⁷⁾ am α -C-Atom fest, so rechnet Threonin wie die durch Reduktion daraus entstehende l(+)-Amino-buttersäure ebenfalls zur l-Reihe. Heute findet man die Bezeichnungen d(-)- und l(-)-Threonin nebeneinander in der Literatur.

Es wurden mehrere Threonin-Synthesen entwickelt. Man erhält meist eine Mischung von d,L-Threonin und dem Isomerenpaar d,L-Allothreonin. Die Methode von West u. Carter⁸⁾ verläuft nach folgendem Schema: Quecksilberacetat wird in Methanol an Crotonsäure angelagert, das Addukt mit KBr umgesetzt und aus dem Produkt durch Brom-Einwirkung α -Brom- β -methoxybuttersäure erhalten. Diese wird mit Ammoniak in die α -Amino- β -methoxybuttersäure verwandelt und daraus durch Entmethylierung mit HBr α -Amino- β -oxybuttersäure gewonnen.



²⁾ Vorgetragen am 30. November 1943 in einer Sitzung der Physikalisch-medizinischen Societät und der Chemischen Gesellschaft der Universität Erlangen.
³⁾ Science 88, 298 [1987].
⁴⁾ R. H. McCoy, C. E. Meyer u. W. C. Rose, J. biol. Chemistry 112, 283 [1935/36].
⁵⁾ E. Abderhalden u. K. Heyns, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 530 [1934].
⁶⁾ E. Fischer u. A. Mouneyrat, ebenda 88, 2983 [1900].
⁷⁾ Jap. J. med. Sci. Sect. II 1, 61 [1925].
⁸⁾ C. E. Meyer u. W. C. Rose, J. biol. Chemistry 115, 721 [1936].