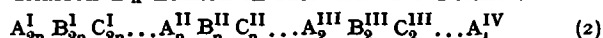
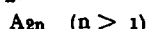


Die Klasse C_1 ist nur für mindestens vier Atome möglich (ABCD), da sich durch drei verschiedene Atome stets eine Symmetrieebene legen läßt.

Die Klassen D_n können in Molekeln 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 Molekeln müssen dem Formeltyp Gl. (1) oder dem Formeltyp Gl. (2) angehören. Man kann also einerseits aus diesen Formeln entscheiden, ob eine Molekel mit gegebener Molekularformel überhaupt optisch aktiv sein kann. Andererseits kann man die Formeln aller möglichen optisch aktiven Molekeln aufschreiben.

Als Beispiel für die Anwendbarkeit der Formeln sei die Frage nach der „einfachsten“ optisch aktiven Molekel behandelt. Zunächst ist klar, daß diese Molekel 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_2
A_3B	—	
A_2B_2	+	C_2
A_2BC	—	
ABCD	+	C_1

Es ergeben sich also drei „einfachste“ optisch aktive Molekeln, 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 Molekeln 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 Verbindungslinien je zweier Atome in der Projektion kreuzen.

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

Von den Aussagen über die optische Aktivität von Molekeln auf Grund der Formeln Gl. (1) und (2) ist natürlich nur die Aussage eindeutig, daß eine Molekel bestimmten Formeltyps nicht optisch aktiv sein kann. So ist es z. B. ausgeschlossen, daß eine Molekel A_2B_2 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 Molekel 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 Molekeln gehören zum überwiegenden Teil der Symmetrieklasse C_1 an („asymmetrisches C-Atom“ und z. T. „Molekularasymmetrie“), es sind weiter Beispiele für die Klasse C_2 bekannt (z. B. Weinsäure, Spirane, Diphenyl-Derivate), unter den komplexen Metallverbindungen kennt man Beispiele für D_2 (z. B. $[Al(C_2O_4)_3]^{3-} = [Al(CO_2)_6]^{3-}$).

Die behandelten „einfachsten“ optisch aktiven Molekeln aus vier Atomen lassen sich sämtlich mittels des bekannten *Kuhn'schen* Oscillatorenmodells¹⁾ 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 Oscillatoren, 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 Oscillatoren 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. Häckel (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 13 [1944]) hin.

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

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 worden^{1,2)}. 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 Molekel die Elektronen verantwortlich gemacht, ihr Verhalten und ihre Anordnung bestimmen auch den chemischen Charakter der Molekel. 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 Molekel 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 Molekel oft nicht in gleicher Weise beeinflusst werden. Auf Grund der Beobachtungen an Molekeln, 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 Doppelbindung³⁾.

Weiter gibt es Fälle, wo durch Licht bestimmte Zentren in der Molekel angeregt werden, die durch Elektronenstoß überhaupt nicht anzuregen sind; solche Fälle liegen z. B. beim Chlorbenzol, Brombenzol und Chinon vor⁴⁾. Das weist darauf hin, daß der Energiemechanismus in der Molekel differenzierter ist, als man nach den Absorptionsversuchen allein annehmen könnte.

Eine andere Gruppe von Beobachtungen zeigt, daß es bei vielatomigen Molekeln angeregte Zustände gibt, wo ein natürlicher Zerfall der Molekel eintritt, bei dem eins der Molekelbruchstücke im angeregten Zustand zurückbleibt. Solche angeregten Molekelbruchstücke senden dann ein arteigenes Spektrum aus. Diese Emissionsspektren sind deshalb besonders interessant, weil sie von kurzlebigen Molekelkonfigurationen 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-Propylbenzol die allen gemeinsame C_6H_5 -Konfiguration beobachtet worden⁵⁾.

Außer den Bindungsenergien in der Molekel, die etwa zwischen 60 und 200 cal/Mol liegen, gibt es noch Wechselwirkungsenergien innerhalb einer Molekel oder zwischen Molekeln, 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 Molekel von grundsätzlicher Bedeutung. Beobachtungen an den Emissionsspektren des Chinons und Phenols⁶⁾ 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 Molekeln zusammenhängen; so haben z. B. auch Beobachtungen am Emissionsspektrum des Wassers Aufschluß über den Anregungsmechanismus in der H_2O -Molekel gegeben *).

Soweit sich bisher überblicken läßt, ist bereits bei Molekeln 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 Molekeln 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. Schüler u. A. Woelcke in der Physik. Z.: *) 43, 890 [1941]: Grundsätzliches zur Anregung organischer Moleküle durch Elektronenstoß in der Glimmentladung. *) 43, 17 [1942]: Weitere Untersuchungen organischer Substanzen mit Hilfe der Elektronenstoßanregung in der Glimmentladung. *) 43, 415 [1942]: Über die unterschiedliche Wirkung von Elektronenstoß und Licht bei Anregung organischer Moleküle. *) 43, 520 [1942]: Spektroskopischer Nachweis der H-Brücken-Bildung beim Chinon durch Elektronenstoßanregung. *) 44, 335 [1943]: Über den Anregungsmechanismus im H_2O -Molekül auf Grund der Befunde an seinem Emissionsspektrum im Sichtbaren.

Chemie und Biologie der Oxyaminosäuren*)

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 Aminosäuren auf. Um zu erfahren, ob alle bekannten Aminosäuren 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 Aminosäure-Gemische verfüttert. Rose stellte fest, daß bei den Tieren nach Verfüterung von Gemischen der bis zum Jahre 1934 bekannten Aminosäuren Wachstumsstillstand eintrat. Dieser konnte jeweils durch Zusatz eines Protein-Hydrolysates behoben werden. Mit Hilfe dieses Wachstumstestes gelang es Rose, aus Fibrin eine bis dahin noch unbekannte Aminosäure, das Threonin, zu isolieren, das nach Zusatz zu dem bei der Diät verwandten Aminosäure-Gemisch das gleiche Wachstum wie Protein-Fütterung gewährleistete. Nun konnte Rose die Aminosäuren in für das Wachstum „wesentliche“ und „nichtwesentliche“ trennen (Tab. 1).

Tabelle 1.

wesentliche		nicht wesentliche
Lysin.....	1,0	Glycin
Tryptophan.....	0,2	Alanin
Histidin.....	0,4	Serin
Phenylalanin.....	0,7	Norleucin
Leucin.....	0,9	Asparaginsäure
Isoleucin.....	0,5	Glutaminsäure
Threonin.....	0,6	Oxyglutaminsäure
Methionin.....	0,6	Prolin
Valin.....	0,7	Oxyprolin
Arginin.....	0,2	Citrullin
		Tyrosin
		Cystein

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

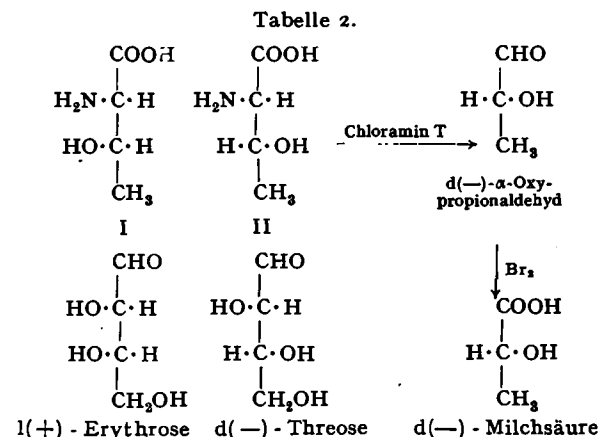
Reichliche Gaben von nicht wesentlichen Aminosäuren setzen die zum Wachstum erforderliche Menge der „wesentlichen“ Aminosäuren auf einen geringen Prozentsatz herab. Die Zahlen in Tab. 1 geben diese Mindestmenge in Prozent der Gesamtnahrung an.

Einige der wesentlichen Aminosäuren, 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.

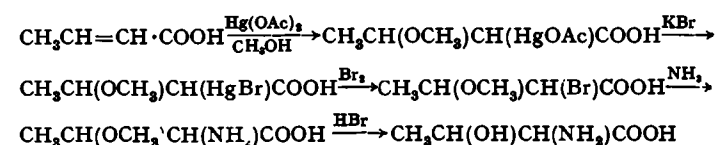
Rose konnte das Threonin als α -Amino- β -oxy-buttersäure identifizieren²⁾. Da es 2 asymmetrische C-Atome aufweist, gibt es 4 optisch aktive Formen. Es war nun zu entscheiden, welche Konfiguration die aus Fibrin isolierte Säure hatte. Sie zeigte eine Drehung von $[\alpha]_D = -28^\circ$. Die Reduktion mit H₂ 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 Aminosäuren 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 Aminosäuren mit Chloramin T zum entsprechenden um ein C-Atom ärmeren Aldehyd oxydiert; so mußte sich die α -Amino- β -oxy-buttersäure in einen α -Oxypropionaldehyd 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 Aminosäure 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 Aminosäuren besser zur l-Reihe gerechnet wird. Legt man die Konfiguration nach einem Vorschlag von Kōgl⁷⁾ 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.



^{*)} Vorgetragen am 30. November 1943 in einer Sitzung der Physikalisch-medizinischen Societät und der Chemischen Gesellschaft der Universität Erlangen.

¹⁾ Science 66, 298 [1937].

²⁾ R. H. McCoy, C. E. Meyer u. W. C. Rose, J. biol. Chemistry 113, 283 [1935/36].

³⁾ E. Abderhalden u. K. Heyns, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 530 [1934].

⁴⁾ E. Fischer u. A. Mouneyral, ebenda 33, 2383 [1900].

⁵⁾ Jap. J. med. Sci., Sect. II 1, 61 [1925].

⁶⁾ C. E. Meyer u. W. C. Rose, J. biol. Chemistry 115, 721 [1936].

⁷⁾ F. Kōgl u. W. A. J. Borg, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 269, 180 [1941].

⁸⁾ J. biol. Chemistry 119, 103, 109 [1937]; E. Abderhalden u. K. Heyns, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 530 [1934].