

GDCh-Ortsverband Krefeld

am 21. April 1960

G. HESSE, (mit G. Roscher) Erlangen: *Verbesserungen bei der Adsorptionschromatographie.*

Bei Aluminiumoxyden, die mit Wasser auf bestimmte Aktivitätsstufen eingestellt sind, treten im Trennrohr häufig Störungen auf. Sie beruhen auf dem Auswaschen des zugesetzten Wassers durch die Fließmittel während der Analyse. Abhilfe ist möglich durch Einstellung mit Glykol oder Glycerin oder durch passende Wasserzusätze zu den Waschlösungen. Die mit den *Brockmanns*chen Aktivitätsstufen bei 20 °C isotonischen Wasserzusätze in Vol.-% wurden durch *Karl-Fischer*-Titration ermittelt:

Aluminiumoxyd Akt.	I	II	III	IV	V
Benzol (Toluol) .	—	0,012	0,036	0,043	0,045
Chloroform	—	0,036	0,083	0,098	0,11
Methylenchlorid	—	0,05	0,13	0,15	0,17
Diäthyläther	—	0,15	0,55	0,73	0,75
Essigester	—	0,57	2,1	2,4	2,6

Bei Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff ist ein Wasserzusatz nicht nötig.

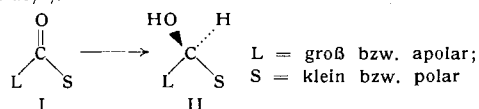
Weiter wurde über die Herstellung einer Gradientensäule mit stufenloser Zunahme der Aktivität von V bis I berichtet. Sie gelingt dadurch, daß man Aluminiumoxyd der Stufe I einfüllt und im Rohr durch Eintragen der berechneten Wassermenge mit einem Luftstrom desaktiviert. In einem solchen Rohr konnten z. B. alle 6 *Brockmannschen* Testfarbstoffe vollständig getrennt werden. Die Zonen sind frei von Verzerrungen und besonders scharf, weil sie bei der Wanderung im Rohr gegen aktiveres Adsorbens anlaufen und deshalb gestaucht werden; ihr vorderes Ende wandert langsamer als das hintere. Die eluotrope Reihe wird ergänzt und korrigiert; Pyridin erhält einen Platz zwischen Essigester und Aceton. Dementsprechend läßt es sich durch Filtration über Aluminiumoxyd I trocknen (Restwasser 0,02 %) und kann auch als Lösungsmittel für chromatographische Trennungen benutzt werden, wie an einem Indigopräparat gezeigt wurde. [VB 318]

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

Mainz, am 12. Mai 1960

V. PRELOG, Zürich: Über den sterischen Verlauf der mikrobiologischen und enzymatischen Reduktion von Ketonen.

In etwa 70 Fällen konnte gezeigt werden, daß die sekundären Alkohole, welche durch mikrobiologische Reduktion von Ketonen (I) mit *Curvularia falcata* entstehen, die absolute Konfiguration II besitzen (hohe Produktstereospezifizität bei geringer Substratspezifizität)¹⁾.



¹⁾ V. Prelog in: Steric Course of Microbiological Reactions. Churchill, London 1959, und unveröffentlichte Versuche.

Durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumsulfat und Chromatographie an Hydroxyapatit bzw. Aminocellulose ließen sich im zentrifugierten (20000 g) Zellsaft von *Curvularia falcata* wenigstens zwei Dehydrogenasen nachweisen, welche sich durch ihre Substratspezifität unterscheiden. Eine als Hauptkomponente des Enzymgemisches abgetrennte und eingehender untersuchte Dehydrogenase ist TPN-abhängig und überträgt den Wasserstoff direkt vom Coenzym auf das Substrat (Versuche mit TPND*). Dekalone werden von diesem Enzym bevorzugt von der axialen Seite her angegriffen. Das zweite, weniger aktive Enzym zeigt dieselbe Produktstereospezifität, greift Dekalone aber von der äquatorialen Seite her an²).

Zur Erklärung der hohen Produktstereospezifizität der Dehydrogenasen aus *Curvularia falcata* und analoger Enzyme wurde die „zwei-Ebenen-Theorie“ aufgestellt, deren Konsequenzen zurzeit untersucht werden. Bei dieser Theorie wird angenommen, daß im Übergangszustand des Hydridtransfers der trigonale Kohlenstoff im Substrat, der Dihydropyridin-Kern des Coenzym und die aktive Stelle des Proteins aufeinander und zu einer Ebene parallel liegen, so daß die gegenseitigen Wechselwirkungen und besonders auch die Solvation energetisch möglichst günstig sind. Eine dazu senkrechte Ebene teilt dann das Substrat, das Coenzym und das Apoenzym in einen lipophilen, apolaren und einen hydrophilen, polaren Teil. Diese beiden Teile müssen in Substrat, Coenzym und Apoenzym übereinstimmen, damit die freie Enthalpie des Übergangszustandes niedrig wird. [VB 314]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 19. Mai 1960

J. A. A. KETELAAR, Amsterdam: *Infrarotspektren von Kristallen.*

Neben dem infraroten Absorptionsspektrum eines Kristalls gibt es auch ein infrarotes Reflektions- und ein infrarotes Emissionsspektrum sowie das Raman-Spektrum des Kristalls. Diese Spektren, ihre Zusammenhänge und Unterschiede nach theoretischer und experimenteller Seite sowie auch die Unterschiede zu den Infrarotspektren von Flüssigkeiten und Gasen wurden gezeigt.

Das optische Verhalten, beschrieben durch Absorptionskoeffizient und Brechungsindex in Abhängigkeit von der Frequenz (Wellenlänge), ergibt Aufschluß über Frequenz, Oszillatorenstärke und Dämpfung der betreffenden Oszillatoren. Das Reflexionsspektrum kann oft bessere Dienste leisten als das Absorptionsspektrum, besonders bei Untersuchungen an festen anorganischen Substanzen.

Bei der Anfertigung gepreßter Scheiben aus KBr mit geringen Mengen anorganischer Salze entstehen in vielen Fällen leicht Mischkristalle. Die IR-Spektren dieser Mischkristalle geben Auskunft u.a. über Löslichkeit, Symmetrie und Wechselwirkung mit dem Wirtsgitter des fremden Ions, letzteres besonders durch die ausgeprägte Abhängigkeit der Frequenzen von der Natur des Wirtsgitters. [VB 315]

*) TPND = mit Deuterium reduziertes Triphospho-pyridin-nucleotid.

²⁾ Unveröffentlichte Versuche von W. Acklin, P. Baumann, W. R. Feldman u. A. P. Prieto.

Rundschau

Kohlenwasserstoffe aus Graphit und atomarem Wasserstoff entstehen nach *H. Wise*, *B. King* und *H. Inami* bereits bei Raumtemperatur. Es bilden sich u. a. Methan und Acetylen. Dieser Befund kann erklären, wieso Stahl in einer wasserstoff-haltigen Atmosphäre spröde wird: an Stahl adsorbierter Wasserstoff dissoziiert in Atome, die ins Innere des Metalles diffundieren können, wo sie mit Kohlenstoff zu Kohlenwasserstoffen reagieren. Dadurch entsteht ein Druck im Metall, was zusammen mit der Entfernung des Kohlenstoffs von seinen Gitterplätzen den Stahl spröde macht. Bisher hatte man diesen Prozeß nur bei höheren Temperaturen für möglich gehalten. (Chem. Engng. News 38, Nr. 8, 52 [1960]). —Hg. (Rd 153)

Quarzkristalle wurden amorph, wenn sie Stößen ausgesetzt wurden. Nach einem Stoß von 350 Kilobar waren im Pulverdiagramm der milchigen Bruchstücke ($d = 2,64$) die Linien von α -Quarz verbreitert, bei 600 Kilobar wurden optisch isotrope amorphe Fragmente ($n = 1,46$, $d = 2,22$) erhalten. Bisweilen traten amorphe

Körper mit intakter Kristallform auf. Die während des Stoßes auftretenden Temperaturen wurden berechnet, sie bleiben wesentlich unter dem Schmelzpunkt. Als Ursache für die Umwandlung wird angenommen, daß, wie Versuche von *Bridgman* und *Simon* zeigen, entgegen der *Murnaghan*schen Gleichung schon unterhalb der berechneten 600 Kilobar eine Glasphase die dichtere Phase wird. Eine Transformation unter Schockbedingungen wurde auch an einem Albit-Kristall ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) beobachtet. (*P. S. DeCarli* u. *J. C. Jamieson*, *J. chem. Physics* 31, 1675 [1959]). — *Hoe.* (Rd 224)

Schwefeltetrafluorid erhielten *C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith* und *D. D. Coffman* auf folgenden Wegen: Reaktion von SOCl_2 mit einer Suspension von NaF in Acetonitril (Gl. (1); 2 h bei 70 bis 80 °C, Ausb. bis zu 90 %). Einwirkung von Cl_2 auf Schwefel oder Schwefel-Verbindungen in Gegenwart von NaF (Gl. (2);

