

lose kristallisiert das Enzym aus Ammoniumsulfat-Lösung. Die Kristalle bestehen aus Nadeln von ca. 5 μ Länge und 1 μ Breite.

Wir messen die Aktivität der PTA gemäß Gl. (1) optisch bei 233 m μ an der Extinktion des gebildeten S-Acetyl-CoA²⁾. Das kristallisierte Enzym katalysiert die Bildung von 1900 μ Mol S-Acetyl-CoA/min-mg bei $p_H = 7,1$ und 25 °C.

Ausführliche Beschreibung der Züchtung von *Cl. kluyveri*, der Isolierung des Enzyms und kinetische Daten folgen in einer späteren Veröffentlichung.

Eingegangen am 17. November 1961 [Z 169]

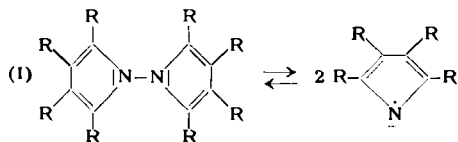
¹⁾ E. R. Stadtman, J. biol. Chemistry 196, 527 [1952]. — ²⁾ W. Seubert, unveröffentlicht.

1.1'-Bis-pyrryle, 1.1'-Bis-imidazole und ihre Dissoziation in Radikale

Von Dr. HERBERT ZIMMERMANN,
Dipl.-Chem. H. BAUMGÄRTEL und Dipl.-Chem. F. BÄKKE
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Von R. Kuhn und H. Kainer¹⁾ wurde durch Dehydrierung von 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrrol mit Bleidioxyd in benzolischer Lösung das Radikal 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl erhalten. Es konnten Präparate hergestellt werden, in denen das Radikal zu 2 bis 4 % angereichert war. Die benzolischen Radikal-Lösungen sind bei Zimmertemperatur tiefrot und entfärben sich beim Abkühlen. Kuhn und Kainer nahmen an, daß in Lösung ein reversibles Gleichgewicht zwischen dem Radikal und seinem Dimerisationsprodukt 1.1'-Bis-(2.3.4.5-tetraphenyl-pyrryl) besteht.

Infolge der geringen Ausbeute und der Unbeständigkeit des Radikals, war es nicht möglich, die Existenz des Gleichgewichts (1) durch physikalische Messungen zu sichern.



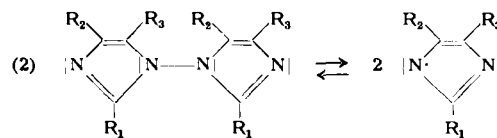
Wir versuchten deshalb, das Dimerisationsprodukt durch Umsetzung des Kaliumsalzes von 2.3.4.5-Tetraphenylpyrrol mit Chlor in ätherischer Lösung unter Stickstoff-Atmosphäre direkt darzustellen. Dabei wurden Präparate erhalten, welche 1.1'-Bis-(2.3.4.5-tetraphenyl-pyrryl) zu 60–80 % angereichert enthielten. Das reine Dimerisationsprodukt ließ sich bisher nicht in Substanz isolieren.

Auf diesem Weg gebildetes 1.1'-Bis-(2.3.4.5-tetraphenyl-pyrryl) steht in Lösung im Gleichgewicht mit 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl. Das Radikal ist auf Grund des Absorptionsspektrums identisch mit dem Radikal, welches von R. Kuhn und H. Kainer erhalten wurde. Die Existenz des Gleichgewichts wurde mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes aus der Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbanden bewiesen. Die Gleichgewichtskonstante bei 20 °C für Toluol als Lösungsmittel beträgt $k = 3,8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden wurde die Dissoziationsenthalpie des Dimeren zu $\Delta H = + 14$ kcal/Mol ermittelt.

Die vorstehenden Reaktionen wurden auf Imidazol-Derivate übertragen. Durch Dehydrierung von 2.4.5-Triphenyl-imidazol mit Bleidioxyd in benzolischer Lösung wurde in geringer Menge das violettrot gefärbte Radikal 2.4.5-Triphenyl-imidazyl gebildet, welches im Gleichgewicht steht mit 1.1'-Bis-(2.4.5-triphenyl-imidazyl). Das Dimerisationsprodukt konnte ebenfalls direkt dargestellt werden durch Umsetzung des Kaliumsalzes von 2.4.5-Triphenyl-imidazol mit Jod in ätherischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre. Die Substanz ließ sich isolieren (Fp 196 °C). Die Reaktion nach Zerewitinoff auf aktiven Wasserstoff verläuft negativ, wodurch Verknüpfung in 1.1'-Stellung angezeigt wird.

Auf gleichem Weg wurden 1.1'-Bis-(2-p-tolyl-4.5-diphenyl-imidazyl) (Fp 190 °C) und 1.1'-Bis-(2-p-methoxyphenyl-4.5-diphenyl-imidazyl) (Fp 146 °C) dargestellt. Die Substanzen stehen in Lösung im Gleichgewicht mit den Radikalen 2-p-Tolyl-4.5-diphenyl-imidazyl und 2-p-Methoxyphenyl-4.5-diphenyl-imidazyl. Die Radikale sind violett bzw. blau gefärbt.

Aus Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden ergeben sich die Gleichgewichtskonstanten und Dissoziationsenthalpien für Gl. (2) in Toluol als Lösungsmittel:



$R_1 = R_2 = R_3 = \text{Phenyl}$: $k = 0,95 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 90 °C;
 $\Delta H = + 19$ kcal/Mol

$R_1 = \text{p-Tolyl}$ } $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 90 °C;
 $R_2 = R_3 = \text{Phenyl}$ } $\Delta H = + 15$ kcal/Mol
 $R_1 = \text{p-Methoxy}$ } $k = 4,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l bei 60 °C;
 $R_2 = R_3 = \text{Phenyl}$ } $\Delta H = + 14$ kcal/Mol

Die Existenz weiterer Radikale, z. B. 2-Phenyl-4.5.9'-10'-phenanthreno-imidazyl und 2.4.5-Tri-p-tolyl-imidazyl, wurden nachgewiesen.

Eingegangen am 20. November 1961 [Z 168]

¹⁾ R. Kuhn u. H. Kainer, Biochim. biophysica Acta 12, 325 [1954].

Literatur

Methods of Biochemical Analysis, Bd. VIII, herausgeg. von David Gluck. Interscience Publishers, Inc., New York-London 1960. 1. Aufl., IX, 400 S., zahlr. Abb., geb. \$ 10.—.

Der vorliegende 8. Band der Serie „Methods of Biochemical Analysis“ ist vorwiegend den Fortschritten in der Methodik und in der apparativen Ausrüstung der biochemischen Forschung gewidmet. Im einzelnen werden folgende Spezialmethoden abgehandelt:

1. A. T. James: Qualitative und quantitative Bestimmung von Fettsäuren durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie.
2. Aurin M. Chase: Die Bestimmung von Luciferin und Luciferase.
3. Paul Talalay: Enzymatische Analyse von Steroid-Hormonen.
4. J. E. Scott: Die Verwendung aliphatischer Ammoniumsalze bei der Bestimmung von sauren Polysacchariden aus Geweben.
5. M. W. Whitehouse und F. Zilliken: Isolierung und Bestimmung von Neuraminsäuren (Sialinsäure).
6. Samuel Schwartz, Marie H. Berg, Irene Bossenmaier und Howard Dinsmore: Bestimmung von Porphyrinen in biologischem Material.
7. Aaron B. Lerner und M. Ruth Wright: Eine in-vitro-Bestimmung auf der Frosehhaut für Verbindungen, die ein Dunkeln oder Entfärben von Melanocyten bewirken.
8. Charlotte Kitzinger und T. H. Benzinger: Die Methode der „Heatburst Microcalorimetry“ und die Bestimmung von Änderungen der freien Energie, Enthalpie und Entropie.

Die einzelnen Beiträge sind sehr ausführlich und verständlich, teilweise an ein Lehrbuch erinnernd, abgefaßt. Besonders lobenswert sind ein jedem Beitrag vorangestelltes Inhaltsverzeichnis und das abschließende ausführliche Literaturverzeichnis, welches im allgemeinen nur die letzten 15–20 Jahre umfaßt.

Hanns Schmitz [NB 786]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 04-61855 foerst heidelberg.

Telegrammanschrift: Chemieredaktion Heidelberg
© Verlag Chemie, GmbH. 1961. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. L. Boschke, Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65516 chemieverl whh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg