

Polycyclische und aliphatische Kohlenwasserstoffe des Tabakrauches

C. Pyriki, Dresden

Eingehend auf die komplizierte Zusammensetzung des aus Gasen, Dämpfen und festen Partikelchen bestehenden Tabakrauch-Aerosols wurde speziell auf das Vorkommen einer Anzahl polycyclischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe hingewiesen. Während erstere hauptsächlich bei der Pyrolyse des Verrauchens entstehen, sind letztere bereits im Tabak vorhanden und gehen unzersetzt in größeren Mengen in den Rauch über. Es bestätigten sich nicht die Angaben, daß die aliphatischen Kohlenwasserstoffe des Tabaks beim Verrauchen von Zigaretten polycyclische Kohlenwasserstoffe, besonders das stark cancerogene 3,4-Benzpyren, liefern. Trotzdem werden die aliphatischen Kohlenwasserstoffe verschiedentlich als co-cancerogen bzw. leicht cancerogen angesehen. Die von anderer Seite geäußerte Vermutung, daß es sich bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen des Tabaks (die schlechthin auch als „Wachse“ bezeichnet werden), um polymerisierte Fettsäuren handelt und nicht, wie früher angenommen, um Paraffine, konnte durch IR-Absorptionsmessungen und Parafin-Bestimmungen auf säulenchromatographischem Wege nicht bestätigt werden. Auf Grund dieser und anderer Untersuchungen ergab sich, daß die sog. „Tabakwachse“ im Durchschnitt zu 89 % aus geradkettigen Paraffinen von C₂₆ bis C₃₁ und C₃₂ bestehen. Weiterhin zeigte sich, daß die übrigen 11 % keine langkettigen aliphatischen Ketone, d. h. polymerisierte Fettsäuren aufweisen, sondern wahrscheinlich höhere aliphatische gesättigte Ester enthalten, die trotz der vorgenommenen Reinigung als Verunreinigung aus der Gruppe der Harze stammen.

Die Reduktion von Diacylperoxyden an der Quecksilbertropfelektrode

A. Rieche, Manfred Schulz und K.-H. Schwarz, Berlin

Es wurde die polarographische Reduktion von p- und m-symmetrisch disubstituierten Dibenzoylperoxyden in verschiedenen Grundeletrolyt-Lösungen untersucht. Der Einfluß von Substituenten auf das Halbstufenpotential der Reduktionsstufe der O–O-Bindung wird durch die Hammettsche Gleichung beschrieben. Dabei konnte erstmals bei polarographischen Messungen das Auftreten von zwei Regressionsgeraden beobachtet werden, die sich in einem Punkte nach dem p-Chlor-Substituenten schneiden. Zur Erklärung der Änderung der Reaktionskonstanten wurden zwei verschiedene Spaltungsmechanismen der O–O-Bindung in Dibenzoylperoxyden diskutiert.

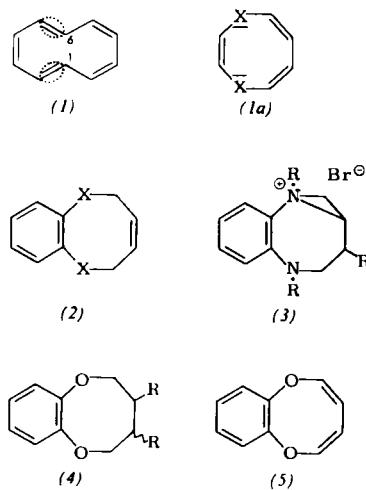
Über monocyclische 10-π-Elektronensysteme

W. Schroth, K. Kränke und J. Reinhardt, Leipzig

Hückels 4n + 2-Regel definiert das π-Elektronendezett (n = 2) als die dem aromatischen Sextett nächstfolgende abgeschlossene Gruppe. Cyclodecapentaen (1), das einfachste monocyclische 10-π-Elektronensystem, existiert nicht, da die nach innen gerichteten H-Atome ((1), C₁, C₆) einer zu großen sterischen Behinderung unterliegen. Durch isoelektronischen Austausch der diese H-Atome tragenden Doppelbindungen gegen zwei elektronenspendende Ringglieder (X = CH⁺, O, NR, S) leiten sich neue achtbligliedrige 10-π-Elektronensysteme (1a) ab. Für X = CH⁺ läge das erst kürzlich als 10-π-Elektronenaromat interpretierte Cyclooctatetraen-Dianion vor [1]. cis-1,4-Dichlorbuten-(2) gibt mit Brenzkatechin das Benzo-dihydrodioxocin (2) (X = O), mit N,N'-Dimethyl-o-phenylen-diamin das analoge Dimethyldiazocin-Derivat (2) (X = N-CH₃), mit N,N'-Ditosyl-o-phenylen-diamin nach Stetter

[1] H. P. Fritz u. H. Keller, Angew. Chem. 73, 537 (1961); Z. Naturforsch. 16b, 231 (1961); Chem. Ber. 95, 158 (1962); T. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960).

(2) (X = NH). Die Wannen- bzw. Sesselform kommt bei (2) (X = O) trotz der Doppelbindung im deutlich langsameren Bromverbrauch als bei Brenzkatechin-tetramethylenäther zum Ausdruck (Relativgeschwindigkeiten in Eisessig 1:1,47). Bromaddition an (2) (X = NH, N-CH₃) in stark saurer Lösung führt zum Aziridino-diazepiniumsalz (3).



(2) (X = O) wurde sowohl zum cis- als auch trans-Diol (4) (R = OH) oxydiert. Pyrolyse (500 °C) der entspr. Diacetoxy-Verbindungen (R = OCOCH₃) liefert neben einer Reihe anderer Spaltprodukte Benzodioxocin (5) in geringer Ausbeute. Das Kernresonanzspektrum schließt ein eingeeignetes Molekül aus. Die Frage bleibt offen, inwieweit andere Heteroatome eine Einebnung des Moleküls ermöglichen.

Spektroskopische Untersuchungen, insbes. an Si- und Sn-organischen Verbindungen

H. Kriegsmann, K. Frigge, G. Seifert, R. Grimmer und G. Dube haben Polytetrafluoräthylen verschiedener Herkunft und Vorbehandlung mit einem Kernresonanz-Breitbandspektrometer (¹⁹F-Resonanz) infrarot-spektroskopisch und elektronenmikroskopisch untersucht. In den Kernresonanzspektren werden bis zu drei Signale verschiedener Breite beobachtet. Je nach Behandlung der Proben treten diese Signale mit verschiedener Intensität auf. Proben verschiedener Herkunft, aber gleicher Vorbehandlung, zeigen qualitativ gleiche, quantitativ aber unterschiedliche Spektren, was wahrscheinlich auf unterschiedliche Molekulargewichte zurückzuführen ist. Die dem amorphen Zustand zugeordneten IR-Banden zeigen in ihrer Intensität den gleichen Gang wie das schmalste, ebenfalls dem amorphen Zustand zugeordnete Kernresonanz-Signal (~ 1 Gauß). Zu den elektronenmikroskopischen Aufnahmen besteht ebenfalls eine befriedigende Parallelie.

Aus den Raman- und IR-Spektren des Monomethylzinntrichlorids und -bromids in wässrigen Lösungen schließen H. Kriegsmann und S. Pauly, daß Komplexe der Form [CH₃SnX₅]²⁻ (X = Halogen- bzw. OH) auftreten. Dabei zeigt das Bromid eine wesentlich geringere Komplexbildungstendenz als das Chlorid. H. Kriegsmann und H. Hoffmann können an Hand der IR- und Ramanspektren der drei Komplexsalze [(CH₃)₃SnOH]₂(CH₃)₃SnBr, (CH₃)₃SnOH·(CH₃)₃SnBr·H₂O und [(CH₃)₃Sn]₃OB⁻ zeigen, daß sehr wahrscheinlich (CH₃)₃Sn⁺-Ionen neben (CH₃)₃SnOH, bzw. (CH₃)₃SnOSn(CH₃)₃ vorliegen. Das Brom ist in allen Fällen ionogen gebunden. Die IR- und Ramanspektren von Triphenylzinn-Verbindungen sowie einigen Trialkylzinn-Derivaten haben H. Kriegsmann und H. Geißler eingehend untersucht. Die Auswertung der Spektren von Triphenylzinnchlorid in verschiedenem Aggregatzustand ergibt, daß es im Gegensatz zum Trimethylzinnchlorid nicht über Sn–Cl–Sn-Brücken assoziiert. Triphenylzinnfluorid baut offensichtlich ein Ionengitter auf. Triphenylzinnhydroxyd assoziiert nicht

über Wasserstoffbrücken. Es kondensiert leicht beim Umkristallisieren oder unter Druck zum Hexaphenyldistannoxan. H. Kriegsmann und K. Ulbricht konnten feststellen, daß die Trialkylzinnhydride sich mit CCl_4 bzw. CHCl_3 zu den Chloriden umsetzen. Triphenylzinnhydrid zeigt diese Reaktion nicht. Die Verschiebung der Frequenz und der Intensität der Sn-H-Valenzschwingung durch Substituenten wird auf Grund des induktiven Effektes der Alkyl- bzw. Phenylgruppen erklärt.

An Hand der OH-Frequenzen von Silanolen $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}, (\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}, (\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{SiOH}, (\text{CH}_3)_3\text{SiOD}, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOD}, (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{SiOH}, \text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}]$ und mittels kryoskopischer Messungen konnten K. Licht und H. Kriegsmann nachweisen, daß der Assoziationsgrad in der Reihe der Alkylsilanole mit steigender Kettenlänge der Alkylgruppen in der Reihe der Aryl-Methyl-Silanole mit Zunahme der Benzolringe im Molekül abnimmt. Die OH-Valenzfrequenz der entassoziierten Silanole zeigt, daß zumindest bei den Arylverbindungen dafür im wesentlichen sterische Effekte verantwortlich sind.

K.-H. Schowtka, G. Kefler, P. Reich und H. Kriegsmann haben eingehend die Beeinflussung der SiCl- bzw. SiH-Bindungen in einer großen Reihe von Organosilanen bzw. Chlorsilanen durch infrarot- und raman-spektroskopische Frequenz- und Intensitätsmessungen studiert. Es zeigen sich

deutlich Zusammenhänge zwischen den Substitutionskonstanten von *Taf* und den Frequenzen bzw. Intensitäten. Ebenso bestehen Zusammenhänge zu den Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der SiH-Bindungen. Dabei zeigt sich, daß die Intensitäten in der Regel viel empfindlicher auf Substitutionseffekte reagieren als die Frequenzen.

G. Engelhardt und H. Kriegsmann haben an einer großen Reihe von Disiloxanen außer der Frequenz und der Intensität der antisymmetrischen SiOSi-Schwingung die Verschiebung der OH-Valenzschwingung des Phenols studiert, die durch eine Wechselwirkung zwischen dem Siloxan-Sauerstoff und dem Wasserstoff des Phenoles zustandekommt. Alle drei Effekte stehen in Übereinstimmung und zeigen, daß sich unter Substituenteneinfluß der π -d π -Doppelbindungsanteil in der SiOSi-Bindung systematisch ändert.

Ein Verfahren, mit dem es möglich ist, praktisch quantitativ aus einem analytischen Gaschromatographen die einzelnen Fraktionen zur Infrarotaufnahme zu bringen, beschrieben W. Ecknig, H. Kriegsmann und H. Rotzsche. Mit dieser Methode wurden erstmals die Spektren aller Methyl-tetracyclosiloxane mit 1 bis 3 SiH-Bindungen aufgenommen. Es konnte entgegen Literaturangaben eindeutig gezeigt werden, daß von Hexamethyl-dihydrogen-cyclotetrasiloxan zwei Stellungsisomere existieren. Die Spektren gestatten eine Konstitutionsaufklärung beider Isomere.

[VB 672]

Hämoglobin-Symposium

Zu diesem Symposium vom 5. bis 7. November 1962 an der Columbia Universität in New York waren ca. 50 Wissenschaftler, hauptsächlich aus den USA und England, eingeladen worden. Es wurden Übersichtsreferate gehalten und in einigen Vorträgen neuere Arbeiten diskutiert.

J. C. Kendrew (Cambridge) berichtete über die 2,2 Å und 1,5 Å Auflösung des Myoglobins. Bei 1,5 Å ist das Auflösungsvermögen wesentlich gesteigert, besonders Seitenketten können besser erkannt werden. Durch Kombination mit chemischen Arbeiten konnten weitere Einblicke in die Struktur gewonnen werden. Die interionische Wechselwirkung in den Seitenketten ist gering; es werden meist van der Waalsche Wechselwirkungen nachgewiesen. Die apolaren Reste ragen in das Innere des Moleküls, die polaren fast nur nach außen. Besonders wurden die Helices diskutiert. Sie stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Daten von L. Pauling.

Helix	Anzahl der Reste	α	h Å/Rest
A	16	1,73	1,50
B	16	1,69	1,47
D	7	1,73	1,45
E ₁	10	1,74	1,52
E ₂	10	1,71	1,49
F	9	1,70	1,46
G	19	1,75	1,53
H	24	1,73	1,49
α -Helix		1,74	1,50 (Pauling)

α = Axiale Rotation je Rest

h = Axiale Translation je Rest

Die röntgenographischen Untersuchungen geben besonders bei Proteinen vom α -Helix-Typ klare Ergebnisse. Bei anderen Typen wird wahrscheinlich erst die 2,2 Å Auflösung dieselbe Information liefern wie an den Hämproteinen bei 6 Å.

M. F. Perutz (Cambridge) gelang die 3-dimensionale Fourier-Synthese des reduzierten Human-Hämoglobins. Durch neue mathematische Methoden konnte der Vergleich bereits mit einem einzigen Derivat erreicht werden.

Helix	Pferde β -Kette	Human reduziert	Myoglobin
GH	158 °	157 °	162 °
GE	91 °	96 °	92 °
EF	151 °	154 °	139 °
FG	113 °	98 °	114 °

Der Vergleich der Winkel zwischen den Helices ergibt, daß besonders der Winkel der β -Kette zwischen der F- und G-Helix sehr stark verändert ist. Der Vergleich der Lage der Schwermetalle und des Eisen-Atoms zeigt ebenfalls eine starke Abweichung gegenüber dem oxydierten (Pferde)-Hämoglobin. Aus den Ergebnissen muß geschlossen werden, daß sowohl die Tertiär- wie die Quartär-Struktur während der Oxydation bzw. Reduktion geändert werden.

Die Untersuchungen der Rockefellergruppe (W. Konigsberg, New York) am Human-Hämoglobin über die Primärstruktur sind nun abgeschlossen und stimmen in sämtlichen Details mit den Ergebnissen des Münchenkreises überein (Braunitzer und Mitarbeiter). Das Myoglobin der Menschen zeigt überraschenderweise sehr große Ähnlichkeit mit dem Wal-Myoglobin; es werden nur ca. 8 Austausche festgestellt, was auf eine sehr kleine „Evolutionsrate“ dieses Moleküls hinweist (R. L. Hill, Salt Lake City).

Systematische Untersuchungen am Hämoglobin der Affen (ca. 30) haben ergeben, daß die Primärstruktur große Unterschiede aufweist (R. L. Hill). Das foetale Humanhämoglobin F₁ besitzt einen Acetylrest, womit ein erstes unsymmetrisches Hämoglobin gefunden wurde (W. A. Schroeder, Pasadena).

Untersuchungen zur Phylogenie der Hämoglobine haben ergeben, daß der Proteinanteil bei Säugern relativ konstant ist, bei Fischen (Karpfen) und beim Neunaugen (*Lampetra fl.*) sind die Unterschiede beträchtlich. Die Peptidketten sind länger, es konnte sogar gezeigt werden, daß die „Sequenzlücken“ geschlossen sind. Die respiratorischen Proteine der Avertebraten scheinen einfacher gebaut zu sein.

Das pathologische Hämoglobin „Lepore“ enthält im Gegensatz zu den bisherigen Befunden an anderen abnormalen Hämoglobinen viele Austausche. Mit der Fingerprinttechnik konnte gezeigt werden, daß die tryptischen Peptide teils der β -, teils der δ -Kette angehören: die α -Ketten sind identisch.