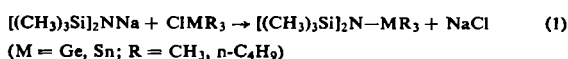


Über Silyl-germyl- und Silyl-stannyl-amine

Von Dr. Otto Scherer und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

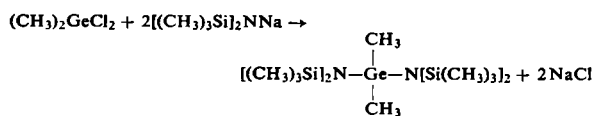
Trialkylchlorgerman [1] und Trialkylchlorstannan liefern mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) [2] in trockenen organischen Lösungsmitteln in guten Ausbeuten nach



Trimethylgermyl-bis-(trimethylsilyl)-amin (2) (K_p = 54 bis 56 °C; F_p = 29–32 °C), Trimethylstannyl-bis-(trimethylsilyl)-amin (3) (K_p = 58–59 °C; F_p = 20–22 °C) und n-Tributylstannyl-bis-(trimethylsilyl)-amin (4) (K_p = 140–145 °C).

Während das wachsartig kristalline (2) gegenüber Wasser überraschend stabil ist, werden (3) und (4) von Feuchtigkeit rasch an der Sn–N-Bindung angegriffen. Das ¹H-NMR-Spektrum [3] von (2) und (3) zeigt erwartungsgemäß Signale vom Flächenverhältnis 2:1. Die Verschiebung der asymmetrischen SiN(M)-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen gegenüber dem Tris-(trimethylsilyl)-amin [(CH₃)₃Si]₃N (5) [4] deutet auf eine Zunahme des Doppelbindungsanteils zwischen Silicium und Stickstoff hin [(5) 916, (2) 931, (4) 941, (3) 950 cm⁻¹].

Dimethyldichlorgerman liefert mit (1), allerdings nur in mäßigen Ausbeuten (ca. 30–40 %), nach



das entsprechende silylsubstituierte Germanium-diamid (K_p ca. 135 °C).

Eingegangen am 20. Mai 1963 [Z 512]

[1] M. Schmidt u. I. Ruidisch, Z. anorg. allg. Chem. 311, 331 (1961).

[2] U. Wannagat u. H. Niederpruem, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[3] VARIAN A 60 (60 MHz). Substanzen gemessen in verdünnter CCl₄-Lösung. TMS als int. Standard.

[4] J. Goubeau u. J. Jiménez-Barbera, Z. anorg. allgem. Chem. 303, 217 (1960).

Die Untereinheiten der β-Galaktosidase aus E. coli

Von Dipl.-Chem. K. Weber, Dr. H. Sund und Prof. Dr. K. Wallenfels

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breisg.

Kristallisierte β-Galaktosidase aus *E. coli* ML 35 bzw. ML 309 wird von Guanidin-HCl, Natriumdodecylsulfat, Harnstoff oder p-Chlormercuribenzoat sowie Perameisensäure in Untereinheiten zerlegt. Alkylierung mit Jodacetamid in 5 m Guanidin-HCl läßt das native Enzymmolekül vom Molekulargewicht 518 000 [1] in vier Untereinheiten vom Teilchengewicht 147 000 ($s_{20,w}^0 = 3,65 \cdot 10^{-13}$ sec, $D_{20,w}^0 = 2,50 \cdot 10^{-7}$ cm²·sec⁻¹) dissoziieren. Oxydation und anschließende Behandlung mit Natriumdodecylsulfat führt zu 12 Untereinheiten mit Teilchengewichten von 43 000 ($s_{20,w}^0 = 2,09 \cdot 10^{-13}$ sec, $D_{20,w}^0 = 4,93 \cdot 10^{-7}$ cm²·sec⁻¹). Somit besteht das Enzymmolekül aus mindestens 12 nach Sedimentation und Diffusion gleich großen Peptidketten, von welchen je drei zu insgesamt vier größeren Untereinheiten verbunden sind. Während diese im nativen Protein sicher nicht durch Hauptvalenzbindungen miteinander verknüpft sind, erscheint es plausibel, für ihren Aufbau aus den kleineren Einheiten Disulfid-Brücken anzunehmen.

Die bisherigen Bestimmungen der N-terminalen Gruppen [2] führten zu der Annahme, daß das Äquivalentgewicht der miteinander identischen Peptidketten im β-Galaktosidase-Molekül ca. 135 000 beträgt [3]. Nach unseren Ergebnissen ist die kleinste Untereinheit wenigstens dreimal kleiner, und es müssen außer den bisher gefundenen noch mindestens acht weitere

maskierte oder substituierte N-terminale Gruppen vorhanden sein [4].

Eingegangen am 4. Juni 1963 [Z 520]

[1] H. Sund u. K. Weber, Biochem. Z. 337, 24 (1963).

[2] M. Cohn, zitiert in J. Monod, Angew. Chemie 71, 685 (1959); K. Wallenfels u. A. Arens, Biochem. Z. 333, 395 (1960); K. Wallenfels u. C. Streffer, Biochem. Z., im Druck.

[3] F. Jacob u. J. Monod, J. molec. Biol. 3, 318 (1961); F. Jacob u. E. L. Wollman: Sexuality and the Genetics of Bacteria, p. 253 ff. Academic Press, New York u. London, 1961.

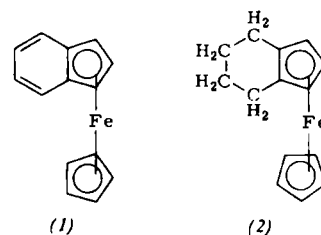
[4] Die ausführliche Beschreibung der Versuche und ihre Diskussion erscheint demnächst in der Biochem. Z.

π-Cyclopentadienyl-π-Indenyleisen

Von Dr. R. B. King und M. B. Bisnette

Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, USA

Wir haben Benzferrocen (1) als rotviolette luftbeständige Kristalle (F_p = 74–76 °C, subl. –70 °C/0,1 Torr) in Ausbeuten bis zu 9 % reiner Substanz durch gleichzeitige Einwirkung von Natriumindenid- und Natriumcyclopentadienid-Lösungen in Tetrahydrofuran auf Eisen(II)-chlorid erhalten. Das Produkt wird von dem in dieser Reaktion mitgebildeten Ferrocen durch Chromatographie und fraktionierte Sublimation getrennt.



Die olefinischen Eigenschaften der Doppelbindungen in (1) zeigt die Aufnahme von zwei Molen Wasserstoff in Äthanol-Lösung in Gegenwart von Palladiumkohle. Aus diesem Reaktionsgemisch wird Cyclopentadienyl-tetrahydroindenyleisen (Tetrahydrobenzferrocen) (2) in Form sehr luftbeständiger oranger Kristalle (F_p = 39–41 °C, subl. –70 °C/0,1 Torr) isoliert. Fischer und Seus gelang es [1], Bisindenyleisen (sym-Dibenzferrocen) ähnlich zu hydrieren.

Eingegangen am 27. Mai 1963 [Z 514]

[1] E. O. Fischer u. D. Seus, Z. Naturforsch. 9b, 386 (1954).

Explosion bei der Synthese von Dinitroso-dimethyloxamid

Von Dipl.-Chem. R. Preußmann

Laboratorium der Chirurgischen Universitätsklinik, Freiburg/Br.

H. Reimlinger [1] hat N,N'-Dinitroso-N,N'-dimethyloxamid als stabiles und besonders günstiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Diazomethan beschrieben.

In einem von mehreren Syntheseansätzen der Substanz wurde der als Lösungsmittel zur Nitrosierung verwendete Tetrachlorkohlenstoff nicht im Vakuum, sondern bei Normaldruck im heißen Wasserbad im Abzug abgezogen. Gegen Ende der Destillation trat eine äußerst heftige Explosion ein. Die Destillationsapparatur wurde völlig zerstört, der Abzug stark beschädigt. Zwei beistehende Personen erlitten Schnittverletzungen im Gesicht und Gehörschädigungen infolge der Druckwelle.

Beim Umgang mit Dinitrosodimethyloxamid ist somit unbedingt auf Einhaltung möglichst tiefer Reaktionstemperaturen zu achten. Auf die stark carcinogene Wirkung einiger Nitrosoacyl-alkylamine sei hingewiesen [2].

Eingegangen am 31. Mai 1963 [Z 518]

[1] H. Reimlinger, Chem. Ber. 94, 2547 (1961).

[2] H. Druckrey, R. Preußmann u. Mitarb., Naturwissenschaften 48, 165 (1961); 49, 451 (1962); Nature (London) 195, 1111 (1962).