

stehen. Es wird angenommen, daß eine protonierte Imidazol-Gruppe mit dem 2'-Sauerstoffatom des Substrats in Wechselwirkung tritt und daß ein zweiter Imidazol-Rest in der Basenform durch eine Wasserstoffbrücke mit dem angreifenden Wassermolekül verbunden ist. Dieser Vorstellung widersprach *H. Witzel* (Marburg) sowohl in der Diskussion als auch in seinem Vortrag. Nach seiner Vorstellung ist das Substrat nur über die Phosphat-Gruppe in der dianionischen Form an das Enzym gebunden. Die beiden positiven Gegenladungen bilden das protonierte Diimidazolsystem und die  $\epsilon$ -Aminiumgruppe des Lysins 41.

*P. Venetianer* (Budapest) beschrieb die 100-fache Anreicherung eines Enzyms aus Schweinepankreas, das die Reaktivierung reduzierter Ribonuclease durch Sauerstoff katalysiert. Das Enzym bedarf eines hitzebeständigen, dialysierbaren Cofaktors, der sich durch Dehydroascorbinsäure ersetzen läßt.

Die von *B. Keil* (Prag) und *B. S. Hartley* (Cambridge) ermittelten Aminosäure-Sequenzen im Rinder-Chymotrypsinogen unterscheiden sich zwar, aber es besteht Einigkeit über die relativen Positionen aller fünf Disulfidbrücken. Serin in Position 195 und Histidin in Position 57 bilden vermutlich das aktive Zentrum. *B. Labouesse* (Orsay) zeigte, daß die katalytische Aktivität auch vom N-terminalen Isoleucin abhängt. Nach *J. Kraut* (La Jolla) und *D. M. Blow* (Cambridge), die über Fortschritte in der Röntgenanalyse des Chymotrypsinogens und des  $\alpha$ -Chymotrypsins berichteten, enthält keines der beiden Moleküle eine  $\alpha$ -Helix. *R. A. Oosterbaan* (Rijswijk) inkubierte Chymotrypsin mit seinem Substrat (N-Acetyltyrosin-äthylester) in Gegenwart von  $H_2^{18}O$ . Anschließend Acetylierung des Proteins und Isolierung des Tetrapeptids Gly-Asp(Ac)-Ser-Gly zeigte, daß dieses kein  $^{18}O$  enthielt. Es scheint also, daß Ringstrukturen aus Serin und dem benachbarten Asparaginsäure-Rest am aktiven Zentrum des Enzyms nicht beteiligt sind.

*J. I. Harris* (Cambridge) verglich Strukturen und Wirkungsweisen von Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenasen (GAPDH) aus Hefe und Muskel. Die Inaktivierung des Enzyms durch Jodosobenzoat beruht auf der Bildung einer innerkettigen S-S-Brücke zwischen zwei Cystein-Resten in dem Teil des Moleküls, der das aktive Zentrum enthält. — Alkohol-Dehydrogenase aus Hefe besteht aus vier gleichartigen Polypeptidketten, deren jede ein Molekulargewicht von 36000 hat. Behandelt man das Enzym mit  $[1-^{14}C]$ -Jodessigsäure, so geht die gesamte Aktivität verloren, und im Enzymprotein finden sich S-Carboxymethylcystein-Reste bei unveränderter Aminosäure-Sequenz. — Teile der Aminosäure-Sequenzen in Dehydrogenasen stimmen mit denen in Hämoglobin-Untereinheiten überein.

*M. F. Perutz* (Cambridge) isolierte eine neue Form sauerstoff-freien Pferdehämoglobins, das bei der zweidimensionalen Röntgenstrukturanalyse einen um 7 Å größeren Abstand zwischen den (mit Hg beladenen) reaktionsfähigen SH-Gruppen aufwies als die sauerstoff-haltige Form. Der Unterschied zwischen sauerstoff-haltigem Pferdehämoglobin und sauerstoff-freiem Humanhämoglobin ist also nicht auf den Species-Unterschied zurückzuführen, sondern entsteht durch eine starke Veränderung in der Molekülgestalt bei der Sauerstoffaufnahme. — *D. Labie* (Paris) beschrieb ein neues, normales Humanhämoglobin, das Hämoglobin A<sub>4</sub>.

Über die Isolierung von Chloroplasten mit Hexan/Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen berichtete *R. Leech* (London). Hochtouriges Zentrifugieren im Rohrzucker-Dichtegradienten (1,29–1,36) ergab Teilchen, die morphologisch den Chloroplasten im Blatt ähnlicher waren als mit wäßrigen Medien isolierte Partikel. Einige Lipide (Carotinoide und Plastochinone) wurden bei diesem Verfahren allerdings auch entfernt, und das mag der Grund dafür sein, daß sich die Hill-Reaktion mit diesen Präparaten nicht ausführen läßt.

[VB 814]

## Chemische Reaktionen in der Atmosphäre

Am 2. und 3. April 1964 fand in Edinburgh eine Diskussions-tagung der Faraday Society über „Chemische Reaktionen in der Atmosphäre“ statt, bei der am ersten Tag Reaktionen und die Photochemie von Atomen und Molekülen, am zweiten Tag Reaktionen geladener Teilchen behandelt wurden.

Nach einer allgemeinen Einleitung von *W. Groth* (Bonn), in der er die Möglichkeit beschrieb, mit einer neuen experimentellen Anordnung, bestehend aus einer Reaktionskugel von 7,5 m Durchmesser aus Edelstahl, deren Innenwand mit Glas bedeckt ist, eine große Zahl der während der Tagung behandelten und noch nicht gelösten Probleme zu entscheiden, gab *M. Nicolet* (Brüssel) eine Einführung in den ersten Teil der Vorträge. *D. R. Bates* (Belfast) diskutierte die zum Nachthimmelleuchten beitragenden chemischen Reaktionen, die  $O(^1S)$ -Atome entweder (nach *Chapman*) in einem Stoß dreier O-Atome oder in einem Zweistufen-Mechanismus (nach *Barth*) bilden; für die Anregung des Natrium-Dubletts sind die Reaktionen von Natriumverbindungen mit O- oder H-Atomen verantwortlich. Mehrere Vorträge beschäftigten sich mit der Rolle, die angeregte Sauerstoffmoleküle im Mechanismus der Ozonbildung und -zersetzung spielen; durch sie wird die Kinetik der Ozonbildung in der Atmosphäre wesentlich kompliziert, als bisher angenommen wurde. Angeregte Sauerstoffatome können auch durch Oberflächenkatalyse der Rekombination von O-Atomen an Metallen gebildet werden, über die *P. Harteck* (Troy) berichtete, und sie geben, wie *H. I. Schiff* (Montreal) ausführte, eine Erklärung für die großen Unterschiede, die für die Geschwindigkeitskonstante der Ozonbildung gefunden wurden, und für die abweichenden Ergebnisse, die mit O-Atomen aus Glühentladungen und aus der thermischen Ozonzersetzung erhalten wurden.

*P. Warneck* (Bedford) wiederholte die Photolyse von Kohlendioxyd im Lichte der Xenon-Resonanzwellenlänge bei 1470 Å, die früher von *Groth* und *Harteck* untersucht worden war, und stellte fest, daß bei dieser Wellenlänge sowohl angeregte O-Atome im  $^1D$ -Zustand, als auch angeregte  $CO_2$ -Moleküle, die durch Absorption im Bandensystem entstehen, zu einer größeren Quantenausbeute als bei kürzeren oder längeren Wellenlängen führen.  $O(^1D)$ -Atome spielen auch in der Atmosphäre, in der sie durch die Photolyse von Ozon gebildet werden, trotz ihrer geringen Konzentration eine wichtige Rolle, wie *R. D. Cadle* (Boulder) feststellte, da sie wegen des Unterschiedes in der Multiplizität und wegen ihrer höheren Anregungsenergie, z. B. bei der Bildung von  $N_2O$  oder der Oxydation von Methan, mit O-Atomen im Grundzustand konkurrieren können.

Die Chemilumineszenz der aus der Reaktion von NO mit O-Atomen entstehenden angeregten  $NO_2$ -Moleküle wurde von *G. Doherty* und *N. Jonathan* (Bedford), unter Bedingungen, wie sie in etwa 100 km Höhe herrschen, untersucht. Die Diskussion ergab, daß eine eindeutige Entscheidung, ob ein Zweier- oder Dreierstoßmechanismus vorliegt, noch nicht möglich ist. *F. S. Larkin* und *B. A. Thrush* (Cambridge) stellten fest, daß bei sehr geringen H-Atom-Konzentrationen, wie sie in der oberen Atmosphäre vorhanden sind, die Geschwindigkeit der chemischen Abreaktion so gering ist, daß die H-Atome im wesentlichen durch Diffusion entweichen.

Der zweite Teil der Vorträge über die Reaktionen geladener Teilchen wurde von *A. Dalgarno* (Belfast) eingeleitet. Er diskutierte die bekannten Mechanismen für die Bildung und den Verlust geladener Teilchen in der Atmosphäre und diejenigen Prozesse, die weiterer Untersuchungen bedürfen. Neben der

Reaktion angeregter Sauerstoffmoleküle können Sauerstoff-Molekülionen im Grundzustand oder in angeregten Zuständen zur Ozonbildung in Höhen unter 100 km beitragen. Eine Reihe von Reaktionen, die  $N_2^+$ -Ionen in andere geladene Teilchen, Atomionen wie  $O^+$  in Molekülionen durch Ladungsübertragung oder durch Atomionen-Austauschprozesse überführen, oder für die Abreaktion von  $O_2^+$ -Ionen verantwortlich sind, wurden nach mehreren neuen Methoden untersucht: von *J. Sayers* und *D. Smith* (Birmingham) durch zeitauflösende massenspektroskopische Beobachtung des Nachleuchtens atmosphärischer Gase, von *C. H. Bloomfield* und *J. B. Hasted* (London) durch Analyse zweier Ionenbeweglichkeits-Banden, die durch das Einschleusen eines Ionen-

strahls in ein Drift-Rohr hervorgerufen wurden, von *R. C. Whitten* und *I. G. Popoff* (Stanford), die Geschwindigkeitskonstanten aus ionosphärischen Beobachtungen bestimmten. Zwei Arbeiten, von *G. R. Cook*, *B. K. Ching* und *R. A. Becker* (Los Angeles) sowie von *R. E. Huffman*, *Y. Tanaka* und *J. C. Larrabee* (Bedford) enthielten neue, sehr genaue Messungen der Stickstoff- und Sauerstoff-Absorptionsquerschnitte im Vakuum-Ultraviolett, die nicht nur für das Verständnis der Bildungsgeschwindigkeit der primären Photoradikale, sondern auch für die Berechnung der Eindringtiefe der Sonnenstrahlung in die Erdatmosphäre als Funktion der Wellenlänge wichtig sind.

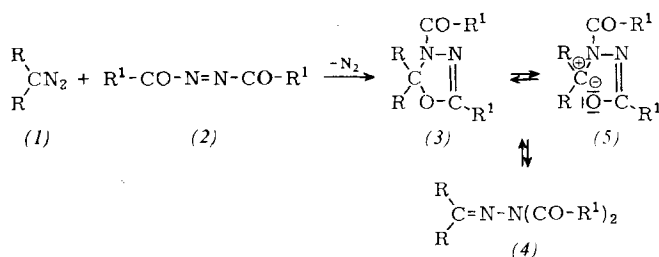
[VB 811]

## Isomerie-Probleme bei der Cycloaddition von Azo-Verbindungen an Diazo-Verbindungen und Ketene

E. Fahr, Würzburg

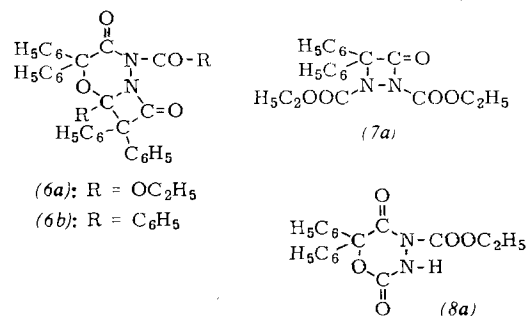
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 15. April 1964  
in Mülheim/Ruhr

Diazo-Verbindungen (1) bilden mit  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen (2) nicht Diaziridine, sondern in Abhängigkeit von der Natur der Reste R und  $R^1$  und den Reaktionsbedingungen Oxdiazoline (3) oder Hydrazone (4).



So liefert die Umsetzung von Diazofluoren mit Azodicarbonsäureestern Substanzen, denen im festen Zustand die Oxdiazolin-Struktur (3) ( $R^1 = \text{OR}^2$ ) zukommt; in Lösung dagegen bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Oxdiazolin-Form und der Azomethin-imin-Form (5) ( $R^1 = \text{OR}^2$ ). Azo-

dibenzoyl bildet mit Diazofluoren das Hydrazone (4), das in der Schmelze mit der Azomethin-imin-Form (5) im Gleichgewicht steht. Aus Azodiäcetyl und Diazofluoren entsteht das Oxdiazolin (3), das sich beim Erwärmen auf den Schmelzpunkt zum Hydrazone (4) isomerisiert.



Auch bei der Umsetzung von  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen mit Diphenylketen erfolgt in einigen Fällen analog zur Bildung des Oxdiazolin-Systems nicht 1.2(N.N)-, sondern 1.4(N.O)-Addition der  $\alpha,\alpha'$ -Dicarbonyl-azo-Verbindungen. So liefert die Umsetzung von Diphenylketen mit Azodicarbonsäure-diäthylester oder Azodibenzoyl das bicyclische Azetidion-System (6a) bzw. (6b), dessen Struktur durch Abbau bewiesen wurde. Beim Erwärmen spaltet (6a) Diphenylketen ab und geht in das Diazetidion-Derivat (7a) über, das beim Behandeln mit Säuren unter Ringverweiterung (8a) bildet.

[VB 817]

## RUNDSCHAU

Eine Mikro-Sauerstoffbestimmung in Wasser haben *P. A. St. John*, *J. D. Wineford* und *W. S. Silver* ausgearbeitet. Die Wasserprobe wird mit einer schwach alkalischen Lösung von reduziertem Indigokarmin umgesetzt (als Reduktionsmittel dient Glucose). Der gelöste Sauerstoff oxydiert die reduzierte Form zur oxydierten Form des Indigokarmins. Der Sauerstoff-Gehalt ergibt sich aus der Abnahme der Extinktion im Absorptionsmaximum der reduzierten Form des Indigokarmins bei 410 m $\mu$ . Um den Zutritt von Luftsauerstoff zu vermeiden, verwendet man zur Mischung der Lösungen und zur Messung eine Injektionsspritze, die sich nach geringfügigen Änderungen direkt in ein Spektralphotometer einsetzen läßt. / *Analytica chim. Acta* 30, 49 (1964) / -Ko. [Rd 862]

Die Sauerstoff-Bindung in M-O-M-Komplexen untersuchten *B. Jezowska-Trzebiatowska* und *W. Wojciechowski*. Mit d- und f-Orbitalen geeigneter Metalle (M) geht Sauerstoff stabile  $\pi$ -Donatorbindungen ein, die zu Molekül-Orbitalen führen. Dabei eintretende Elektronen-Umgruppierungen äußern sich im Verschwinden des normalen Paramagnetis-

mus der Metall-Ionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ ,  $\text{Tc}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ). An Re-Verbindungen, die den stärksten Effekt zeigen, wurden für ein ungepaartes de-Elektron pro-Re-Atom und bei einer linearen Anordnung nach der „valence bond“-Methode für drei Strukturen Bindungslängen und -energien berechnet. Die beste Übereinstimmung mit einem röntgenographisch bestimmten Abstand (1,86 Å) gibt die Struktur  $\text{Re}^0 - \text{O}^{2+} - \text{Re}^0$ . Für  $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$  bedeutet dies  $\text{Re}=\text{O}$ -Doppelbindungen und zu 40 % kovalente Re-Cl-Bindungen. Aus der Symmetrie des Moleküls, der Re- und O-Orbitale,  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$  und  $C_{2v}$ , erhält man die Molekül-Orbital-Folge  $E_g^b$ ,  $E_u$ ,  $A_{1g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_g^b$ , d.h. 10 Elektronen des Re-O-Re-Kerns sind in den  $E_g^b$ ,  $E_u$ ,  $A_{1g}$ -Orbitalen (Diamagnetismus). Gleiches gilt für  $\text{K}_4\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$  und  $(\text{Cr}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$  (M hat 4-d bzw. 3-d-Elektronen).

In Cr(III)-Komplexen liegen, im Gegensatz zu Re(IV)-Komplexen, die  $A_{1g}$ - und  $A_{2u}$ -Niveaus dicht beieinander, so daß bei thermischer Anregung Elektronen übergehen, und schwacher Paramagnetismus resultiert. An  $\text{K}_4\text{Re}_2\text{OCl}_{10}$  und  $(\text{Cr}_2\text{O})(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_4$  beobachtet man zwei für den M-O-M-Kern charakteristische strukturierte Absorptionsbanden: