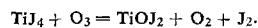


## Neue Synthese für Oxydiodide

K. Dehnicke, Stuttgart

Gasförmiges Ozon reagiert mit in inerten Lösungsmitteln (Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff) gelösten Metalljodiden bei Raumtemperatur exotherm, z. B.:



Dabei entstehen in guten Ausbeuten die bisher unbekannten Oxydiodide  $\text{TiOJ}_2$  und  $\text{SnOJ}_2$  als röntgenamorphe, sehr hygrokopische braune Festkörper.  $\text{TiOJ}_2$  spaltet bei  $105^\circ\text{C}$  elementares Jod ab und geht in  $\text{TiO}$  über. Die magnetischen Messungen deuten auf Antiferromagnetismus für  $\text{TiO}$  hin.  $\text{SnOJ}_2$  zersetzt sich ab  $110^\circ\text{C}$  unter Dismutierung in  $\text{SnO}_2$  und  $\text{SnJ}_4$ .

Nach den IR-Spektren liegt  $\text{TiOJ}_2$  als polymeres  $[\text{TiO}]^{2+} \cdot 2\text{J}^-$  vor, mit kettenförmiger  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ -Verknüpfung, während  $\text{SnOJ}_2$  Inselstruktur aufweist. Diese Eigenschaften haben nach Zusammensetzung und Aufbau auch die Pyridin-Addukte:  $\text{TiOJ}_2$  bildet mit Pyridin ein Addukt der Zusammensetzung  $\text{TiOJ}_2 \cdot 3\text{Py}$ , das ionisch ist und unter Aufbrechen der  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -Ketten zu komplexen Baugruppen führt:  $[\text{TiO}(\text{Py})_3]^{2+} \cdot 2\text{J}^- \cdot \text{SnOJ}_2$  addiert infolge seiner Inselstruktur ( $\text{KZ} = 3$ ) nur ein Mol Pyridin.

## Neue Erkenntnisse über die Plastein-Reaktion

H. Determann, Frankfurt/Main

Thermodynamische Größen ( $\Delta F^\circ = 3$  bis  $4$  kcal/Mol; Gleichgewichtskonstante  $K \approx 10^{-3}$ ) sprechen dagegen, daß sich – bei Normaldruck und Zimmertemperatur – aus zwei Aminosäuren in meßbarer Menge ein Dipeptid bildet. Für den Zusammentritt von höheren Peptiden sind die thermodynamischen Werte günstiger ( $\Delta F^\circ = 1$  bis  $2$  kcal/Mol;  $K \approx 10^{-1}$  bis  $10^{-2}$ ). Eine Verschiebung der bei der Proteolyse weit auf der Seite der Spaltprodukte liegenden Gleichgewichte Protein  $\rightleftharpoons$  Oligopeptide ist hier durch eine hohe Konzentration an Oligopeptiden und durch Ausfallen des schwer löslichen Reaktionsprodukts möglich. Dies ist der Fall bei der Plastein-Bildung, der durch Pepsin katalysierten Polymerisation von Oligopeptiden. Wir haben in den letzten Jahren an etwa zwanzig synthetischen Substraten über diese seit 80 Jahren mit geringem Erfolg untersuchte Reaktion folgende Erkenntnisse gesammelt: 1. Es handelt sich um eine echte Kondensationsreaktion ohne Kopplung mit energieliefernden Reaktionsschritten. 2. Das „Monomere“ muß wenigstens aus vier Aminosäuren bestehen, 3. eine „mittigute“ Löslichkeit besitzen und 4. am Carboxyl-Ende eine lipophile Aminosäure in der L-Form tragen. 5. Die Natur der amino-endständigen Aminosäure und der pK-Wert der  $\alpha$ -Aminogruppe sind nicht maßgebend. 6. Die Ausbeute hängt stark von der Ausgangskonzentration ab. 7. Das Kondensationsprodukt (Plastein) besteht aus einem sehr schwer löslichen Oligomerengemisch, das durch Zusammentritt von zwei bis zehn Pentapeptiden entstanden ist. Vermutlich beruht die Pepsin-Katalyse auf einer Aktivierung der Carboxylgruppe des „Monomeren“.

## $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch an Cadmiumcarbonat

A. Doiwa (Vortr.) und H. Lommel, Frankfurt/Main

Alkalihalogenid-Zusätze beschleunigen die thermische Zersetzung von Cadmiumcarbonat, ohne das Gleichgewicht zu beeinflussen [17]. Um die Wirkungsweise der Alkalihalogenide näher kennenzulernen, wurde der  $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch an Cadmiumcarbonat in Gegenwart der Alkalihalogenide untersucht. Der indizierte Kohlenstoff lag in großem Überschuß in der Gasphase vor. Die Zunahme der Aktivität im Cadmi-

[17] A. Doiwa u. R. Fischbach, Angew. Chem. 74, 495 (1962).

umcarbonat wurde in bestimmten Zeitabständen gemessen (vgl. Tab. 1). Die Versuche wurden bei  $260$ ,  $300$  und  $340^\circ\text{C}$  und einem  $\text{CO}_2$ -Druck von  $1500$  Torr durchgeführt. Für die Wirksamkeit der Zusätze beim  $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch und bei der Carbonat-Zersetzung gilt die gleiche Reihenfolge.

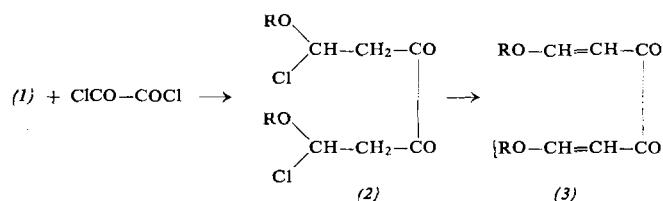
Tabelle 1.  $^{14}\text{CO}_2$ -Austausch des  $\text{CdCO}_3$  für Natriumhalogenid-Zusätze bei  $300^\circ\text{C}$ .

Zusatz (Molverhältnis 1:1)	Austausch [%] (0,5 h nach dem Anheizen)
–	1,3
NaF	1,6
NaCl	3,8
NaBr	5,2
NaJ	70,0

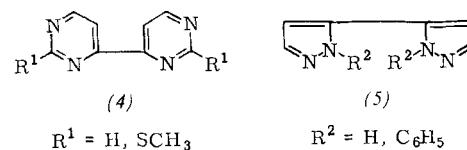
## Additionsverbindungen aus Enoläthern und Oxalylchlorid [18]

F. Effenberger, Stuttgart

Oxalylchlorid bildet mit Enoläthern (1) in absoluten Lösungsmitteln die Additionsverbindungen (2), die mit tert. Aminen unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung in die leuchtend gelben Verbindungen (3) übergehen ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ).



Mit (3) lassen sich Heterocyclen darstellen, z. B. (4) und (5).



## Zur Wirkungsweise der Citrat-Synthase

H. Eggerer (Vortr.), U. Remberger und C. Grünewälder, München

Citrat-Synthase [19, 20] katalysiert die reversible Bildung von Citrat und Coenzym A aus Acetyl-Coenzym A und Oxalacetat. Untersuchungen mit Citryl-CoA (1) [21] bewiesen, daß die Katalyse über enzym gebundenes (1) verläuft [22]. Die Citratbildung ist daher nicht eine ketenartige Reaktion [23, 24] von Acetyl-CoA mit Oxalacetat zu Citronensäure- $\beta$ -lacton, sondern eine Aldolkondensation. Das Enzym muß dafür zu-

[18] Über Additionsverbindungen aus Enoläthern und Thionylchlorid s. F. Effenberger u. J. Daub, Angew. Chem. 76, 435 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 373 (1964).

[19] H. Eggerer, U. Remberger u. C. Grünewälder, Biochem. Z., im Druck. Citrat-Synthase ist eine Hydrolase für Malyl-Coenzym A. Abstr. Federat. Europ. biochem. Soc. (London) 1964, S. 34.

[20] S. Ochoa in S. P. Colowick u. N. O. Kaplan: Methods in Enzymology, Academic Press, New York 1955, Bd. 1, S. 658. Nomenklatur nach „Report of the Commission on Enzymes of the International Union of Biochemistry“. Pergamon Press, 1961.

[21] H. Eggerer, Liebigs Ann. Chem. 666, 192 (1963).

[22] H. Eggerer u. U. Remberger, Biochem. Z. 337, 202 (1963).

[23] J. W. Cornforth, J. Lipid Res. 1, 1 (1959).

[24] D. Arigoni u. A. Eschenmoser, siehe F. Lynen, J. cellular comparat. Physiol. 54, Suppl. 1, 43 (1959).