

Synthesen und biochemisches Verhalten von Modellen wasserstoffübertragender Coenzyme

C. Woenckhaus (Vortr.) und G. Pfleiderer, Frankfurt/M.

Die enzymatische Aktivität von Nicotinamid-adenin-dinucleotid sinkt nach Entfernung der Purinkomponente erheblich ab [154]. Die Aktivitäten des 6-Methylpurin- und 2-Chlor-6-methylpurin-Analogen des NADs sowie des natürlichen Coenzyms unterscheiden sich dagegen kaum voneinander. – Das purinfreie Coenzym-Modell und der Methyl- oder Cyanoäthylester des Nicotinamid-ribotid-5'-pyrophosphats haben annähernd gleiche biochemische Eigenschaften. Die Michaeliskonstanten, gemessen an Hefe- bzw. Leber-Alkoholdehydrogenasen, sind um drei bzw. eine Zehnerpotenz größer, die Umsatzzahlen zwei bzw. eine Zehnerpotenz kleiner als die des natürlichen NADs. Ersetzten wir den Purinrest im Cozym aber durch Benzimidazol, so weist dieses Analoge Michaeliskonstanten auf, die um eine Zehnerpotenz größer sind als die des natürlichen Coenzyms. Die Umsatzzahl ist nur halb so groß. Durch eine Pyrophosphatase aus Kartoffeln wird Nicotinamid-benzimidazol-dinucleotid nicht gespalten.

[154] G. Pfleiderer, E. Sann u. F. Ortanderl, Biochim. biophys. Acta (Amsterdam) 73, 39 (1963).

Die Purinribotide wurden beim 6-Methylpurin und 2-Chlor-6-methylpurin vollständig synthetisiert und anschließend nach Todd [155] zu den Coenzym-Analogen kondensiert. Die Reinigung der Ribotide und der Coenzymmodelle erfolgte durch Säulenchromatographie an Dowex-50-H⁺ und Dowex-1-formiat. Der Ersatz der Ribose durch Glucose auf der Nicotinamid-mononucleotid-Seite im Cozym führt zu einem enzymatisch inaktiven Modell. Die Affinität zu Cyanid-Ionen ist aber wesentlich stärker als beim natürlichen NAD. Die Synthese des Nicotinamid-N-β-D-glucopyranosyl-6'-phosphats gelang durch Umsatz von 1-Chlor-2,3,4-O-triacetyl-α-D-glucopyranose mit Nicotinamid in Acetonitril [156]. Die freie Hydroxylgruppe in 6-Stellung der Glucose wurde anschließend mit Phosphoroxydchlorid in Pyridin verestert. Hierbei trat als Nebenprodukt ein isomerer Phosphorsäureester auf; die beiden Phosphate ließen sich an Dowex-1-Phosphat trennen. Zur Synthese des Coenzym-Analogen wurde das Isomerengemisch verwendet, das etwa 50 % des 6'-Phosphats enthielt.

[VB 815]

[155] N. A. Hughes, G. W. Kenner u. A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1957, 3733.

[156] C. Woenckhaus, M. Volz u. G. Pfleiderer, Z. Naturforsch., im Druck.

Raman-Colloquium

An dem Colloquium, das vom 10.–13. März 1964 in Freudenstadt/Schwarzwald stattfand, nahmen etwa 100 Wissenschaftler aus 9 Ländern teil. In 28 Vorträgen wurde über neue Ergebnisse der Raman-Spektroskopie berichtet.

Die Registrierung von Raman-Spektren über Frequenzbereiche von etwa 1000 cm⁻¹ ist nach M. Delhaye et al. innerhalb von Zehntelsekunden möglich, wenn man Bildwandler oder Bildverstärkerrohren verwendet. Damit können kinematographische Aufnahmen von einer Probe während einer chemischen Reaktion gemacht werden. Die gleichen Autoren berichteten über die Verwendung von Lasern zur Anregung von Raman-Spektren. Ein einziger Laserblitz ergab bereits ein vollständiges Raman-Spektrum von PBr₃. Auch B. Schrader und M. Stockburger zeigten Raman-Spektren, die mit einem Rubinlaser als Strahlungsquelle an gefärbten Kristallpulvern (p-Nitranilin und p-Nitro-p-dimethylaminostilben) aufgenommen worden waren. Diese Autoren erläuterten ferner neue Probeanordnungen, die unter Verwendung von Niederdruckquecksilberbrennern mit einer Einschnürung, einem Kondensor und Interferenzfiltern die Registrierung von Raman-Spektren auch schwach streuernder Substanzen mit nur 0,07 ml Probemenge gestatten.

Mit der durch einen Rubinlaserstrahl stimulierten Emission von Ramanlinien in Nitrobenzol befassten sich G. Rivoire und R. Dupeyrat, die u. a. die Richtungsabhängigkeit der Intensität untersuchten und quantenmechanische Ansätze zur Deutung der stimulierten Emission gaben. Zur weiteren Verbesserung der Aufnahmetechnik für tief gefärbte Substanzen wurde von Mecke, Schüly und Stammreich eine Heliumlampe konstruiert und eine damit ausgestattete Ramanapparatur beschrieben.

J. Behringer trug über eine Erweiterung der Theorie des Resonanz-Raman-Effektes auf Molekülen mit mehr als zwei Atomen vor. Der Gleichgewichtskonfiguration der Kerne im Grundzustand wird ein Punkt auf der Potentialhyperfläche im Anregungszustand zugeordnet. Die Neigung der Fläche an diesem Punkt und die Symmetrieeigenschaft der Überlappungsintegrale der Schwingungseigenfunktion bestimmen die Auswahlregeln des Resonanz-Raman-Effektes. Eine qualitative Deutung der experimentellen Befunde ist mit diesem Ansatz möglich. Über neue Resonanz-Raman-Messungen berichtete H. Hacker. Untersucht wurden Azobenzole und -naphthaline in Lösung. Die N=N-Frequenz wurde zwischen 1380

und 1440 cm⁻¹ gefunden. Die Streukoeffizienten verschiedener Ramanlinien und die intensitätsbestimmenden Faktoren wurden diskutiert.

Weitere Vorträge behandelten die Messung von Intensitäten, die vor allem bei Kristallpulvern sehr schwierig sind. Über die Ermittlung von apparateunabhängigen relativen Streukoeffizienten bei Kristallpulvern berichtete H. Moser. Die Raman-Spektren wurden nach der Tablettenmethode von Schrader und Kresze aufgenommen und die Intensitäten von mehreren Messungen mit variierender Tablettenstärke auf unendlich dünne Tabletten extrapoliert. Bisher wurden solche Intensitätsmessungen an Naphthalin, Benzoësäure, Tetracyanäthylen, KNO₃, K₂SO₄ und KBrO₃ ausgeführt. E. Steger berichtete über die Bestimmung der Streukoeffizienten anorganischer Anionen (u. a. PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻) in wäßriger Lösung und erörterte die Voraussetzungen, mit denen aus diesen Größen die Ableitungen der Bindungspolarisierbarkeit zu berechnen sind. Zusammenhänge zwischen Intensitätsänderungen charakteristischer Raman-Schwingungen und Bindungseigenschaften in Silicium- und Zinnverbindungen wurden von H. Kriegsmann diskutiert. H. Gerding und C. C. Smitskamp untersuchten Intensitätsänderungen, die durch zwischenmolekulare Kräfte verursacht werden, an den Raman-Spektren von Mischungen aus POCl₃ oder PSiCl₃ mit CCl₄ oder GeCl₄, in denen bei ganz bestimmten Mischungsverhältnissen Maximalwerte auftreten können.

Über die Leistungsfähigkeit der Raman-Spektroskopie bei der routinemäßen Anwendung auf qualitative und quantitative Analysenprobleme in einem Industrielaboratorium und eine für solche Zwecke zusammengestellte Meßanordnung berichtete G. Matz. Hinsichtlich Schnelligkeit der Ausführung und Genauigkeit steht die Raman-Spektroskopie danach in vielen Fällen nicht hinter anderen spektroskopischen Verfahren zurück. Vollständige Zuordnungen der Grundschatzschwingungsspektren von symmetrischen Molekülen sind in der Regel nur unter Mitverwendung der Raman-Spektren möglich. Beispiele für Schwingungszuordnungen und daraus abgeleitete strukturelle Aussagen wurden in Referaten von Stammreich (p-Benzochinon), Lippert, Moser et al. (Tetracyanäthylen), Schröter und Hoffmann (trimere Dialkylaluminiumhydride) und Ziegler (Konstitutionsbestimmung an den perchlorierten Kohlenwasserstoffen C₆Cl₈, C₆Cl₆ und C₈Cl₈) sowie Gerding und Smitskamp (SeO₃) gebracht.

Mit der Berechnung von Kraftkonstanten aus vollständig zugeordneten Schwingungsspektren befaßten sich Vorträge von *Duinker* und *Mills*, von *Sawodny* und von *Strey*. Letzterer trug über Berechnungen von Kraftkonstanten nach einem Iterationsverfahren an den Molekülen H_2O und C_2H_4 sowie ihren isotopen Deuterium- und ^{18}O -Derivaten vor. *Duinker* und *Mills* berechneten aus den Schwingungen des Benzols und aus Coriolis-zeta-Koeffizienten einen neuen Satz von Valenzkraftkonstanten, wobei eine begrenzte Zahl von Wechselwirkungskonstanten auf der Basis eines Hybrid-Orbital-Kraftfeldes berücksichtigt wurden. Die erhaltenen Kraftkonstanten sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen und lassen sich auf halogenierte Benzolderivate sowie Pyridin und seine Deuteriumderivate mit nur kleinen Änderungen übertragen. – *Sawodny* berechnete aus den Grundschwingungen von Molekülen gegebener geometrischer Anordnung vollständige Sätze von Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftmodells, indem er die als ungekoppelt angesehenen Schwingungen einzelnen inneren Koordinaten zuordnet und daraus Ausgangslösungen für die Kraftkonstanten erhält, die durch stufenweise Einführung der kinetischen Kopplung nach dem Newton-Verfahren verbessert werden. Das Verfahren liefert gute Resultate, wenn die Normalschwingungen jeweils überwiegend durch eine Symmetriekoordinate bestimmt sind.

[VB 812]

Untersuchung der Rotationsisomerie olefinischer Verbindungen durch NMR-Spektroskopie

A. A. Bothner-By, Pittsburgh, Pa. (USA)

GDCh-Ortsverband Berlin, am 25. Mai 1964

Stark aufgelöste 1H -NMR-Spektren (und, wenn möglich ^{19}F -NMR-Spektren) wurden von folgenden Substanzen aufgenommen: substituierten Propenen (3-Fluor-, 3,3-Difluor- und 3,3,3-Trifluor-1-propen und den entsprechenden Chlor-Verbindungen), Butadienen (2-Fluor- und 2-Chlor-butadien sowie den drei isomeren 1,4-Dichlor- und 1,4-Diphenylbutadienen) und Acroleinen (α -Methyl-zimtaldehyd, Ocimen und Allo-ocimen). Chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten wurden genauestens bestimmt; dazu diente u.a. ein IBM 7090-Computer. Aus den Ergebnissen und aus Literaturwerten können Schlüsse gezogen werden auf den Einfluß der Substituenten und der räumlichen Form auf die H–H- und H–F-Kopplungskonstanten sowie auf die Form der Potentialkurven für Rotationen um die C–C-Bindung. Bei den substituierten Propenen hängen die Mengenverhältnisse der Konformeren stark von der Größe und den elektronischen Eigenschaften der Substituenten ab; bei den Butadienen und Acroleinen ist stets die planare symmetrische trans-Form bevorzugt.

[VB 818]

RUNDSCHAU

Die ^{31}P -NMR-Spektren von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen maßen *M. L. Nielsen* und *J. V. Pustinger jr.* Die angegebenen Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Signals in vierfach koordinierten Phosphor-Verbindungen und der Struktur der Verbindung sind von Nutzen bei der Identifizierung unbekannter Verbindungen. Der Ersatz von $-OR$ oder $-ONa$ durch $-NH_2$ verschiebt das Signal zu kleinerer Feldstärke; der Effekt ist bei kovalenten Verbindungen größer als bei Salzen. Auch Ersatz von $-O-$ durch $-NH-$ in Ketten- oder Ringverbindungen gibt eine negative Verschiebung, außer bei $R_2P(O)NHP(O)R_2$. Aliphatische R in Verbindungen mit der P–NR₂-Gruppierung geben Verschiebungen zu kleineren Feldstärken als aromatische. Bei Phosphonitrit-Verbindungen haben die Trimeren negativere Verschiebungen als die Tetramer. Auch Spin-Spin-Aufspaltungen mit ^{31}P und 1H wurden beobachtet; dabei stört das Quadrupolmoment von ^{14}N nicht wesentlich. / J. physic. Chemistry 68, 152 (1964) / -Hz. [Rd 919]

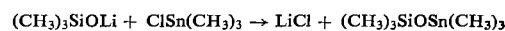
Die strahlenchemische Synthese von Jodonium-Verbindungen beschreibt *A. MacLachlan*. Bei der γ - oder β -Bestrahlung von Jodbenzol allein oder in Mischung mit Chlor- oder Brombenzol entstehen Jodaddukte von Diphenyljodoniumhalogeniden. Freies Jod drängt die Bildung von Jodonium-Verbindungen zurück. Da bei Einsatz von p-Chlor- und p-Bromtoluol die gemischten Jodonium-Verbindungen entstehen, wird angenommen, daß aus Halogenbenzol gebildete Phenylradikale sich an Jodbenzol addieren. Darauf folgt Elektronenaustausch mit Halogenatomen zu den Jodoniumsalzen. / J. physic. Chemistry 68, 205 (1964) / -Hz. [Rd 918]

Die photochemische Ätzung von Bleifilmen mit Nitromethandampf untersuchte *L. H. Kaplan*. Die Ätzgeschwindigkeit (größenordnungsmäßig 10 Å/min) ist dem Gasvolumen umgekehrt, der Quadratwurzel der Bestrahlungsintensität und dem Nitromethan-Partialdruck direkt proportional. Oberhalb einer Sättigungsgrenze beschleunigt Erhöhung des Nitromethan-Drucks die Reaktion nicht mehr; geringe Mengen von Inertgas (Stickstoff) hemmen die Reaktion stark. Die Reaktion wird am stärksten beschleunigt durch Licht der Wellenlängen 2630–2730 Å, dagegen stark gehemmt durch

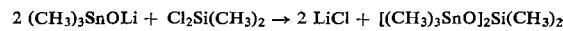
Licht der Wellenlängen 2480–2580 Å. Durch Licht von 2630–2730 Å wird Nitromethan angeregt, wobei letztlich Methyldradikale entstehen sollen; Licht von 2480–2580 Å hemmt die Reaktion durch Zersetzung des gebildeten Tetramethylbleis. Die Reaktion könnte für die Herstellung gedruckter Schaltungen im Mikromaßstab Bedeutung erlangen. J. physic. Chemistry 68, 94 (1964) / -Hz. [Rd 920]

Die Synthese von reinem, wasserfreiem Zinn(II)-phosphit gelang *J. D. Donaldson*, *W. Moser* und *W. B. Simpson*. Sie erhielten wasserfreie phosphorige Säure etwas über den Schmelzpunkt ($74^\circ C$) und fügten SnO zu, das sich schnell löste. Aus der abgekühlten, viscosen Flüssigkeit schieden sich erst nach Wasserzusatz farblose Kristalle von $SnHPO_3$ aus (90 % Ausbeute). Drei andere Synthesewege sind ungünstiger. – $SnHPO_3$ kristallisiert orthorhombisch; Raumgruppe Pnm oder Pnn2. Es ist in Wasser, Aceton, Äthan, 2N Essigsäure und NH_3PO_3 schwer löslich. Bei Zimmertemperatur läßt es sich mehrere Monate in einem Glasgefäß im Tageslicht und sogar unter Wasser unzersetzt aufbewahren. $SnHPO_3$ schmilzt bei $316^\circ C$ und zerfällt oberhalb $325^\circ C$ in H_3P , H_2 , $Sn_2P_2O_7$ und $Sn_3(PO_4)_2$. Die Synthese von basischem Zinn(II)-phosphit gelang nicht. / J. chem. Soc. (London) 1964, 323 / -Kr. [Rd 916]

Die Eigenschaften von Alkylstannosiloxanen, Alkylsiloxanen und Alkylstannoxyanen verglichen *H. Schmidbaur* und *H. Hussek*. Sie gewannen z. B. Hexamethylstannosiloxan, $F_p = -59^\circ C$, $K_p = 141^\circ C/720$ Torr, in 78-proz. Ausbeute nach



Das einfachste Distannosiloxan, $K_p = 77^\circ C/1$ Torr, bildet sich in 86-proz. Ausbeute nach



Das analoge Stannodisiloxan wurde ebenfalls hergestellt. Die Alkylstannosiloxane sind farblose, größtenteils unangenehm riechende und stark toxische Verbindungen. Sie sind thermisch nicht so stabil wie die Alkylsiloxane und -stannoxyane. Die meisten Verbindungen zerfallen oberhalb $150^\circ C$ in Siloxane