

Ein äußerer magnetokatalytischer Effekt

Von Doz. Dr. W. Haberditzl
und Dipl.-Chem. Klaus Müller

Physikalisch-Chemisches Institut
der Humboldt-Universität Berlin

Das Auftreten äußerer magnetokatalytischer Effekte, d. h. von Änderungen der katalytischen Aktivität in magnetischen Feldern, ist umstritten. Wir fanden jetzt am Enzym Glutamat-Dehydrogenase (GIDH) einen solchen Effekt.

GIDH [*] katalysiert die Reaktion:



Die zeitliche Änderung der DPNH-Konzentration wurde spektrophotometrisch bestimmt [1] und die katalytische Aktivität in Einheiten/ml errechnet [2]. Der Reaktionsansatz bestand aus: 3 ml 0,05 M Triäthanolamin-Puffer (pH = 8,0), 0,045 ml 0,01 M DPNH-Lösung, 0,03 ml 0,26 M EDTA-Lösung, 0,1 ml 3 M Ammoniumacetat-Lösung und 0,03 ml GIDH-Lösung (Konzentration: 10^{-7} Mol/l). Nach Zugabe von 0,06 ml 0,4 M Na- α -Ketoglutarat-Lösung wurde in Abständen von 1 min die Extinktion bei 366 m μ gemessen. Nach 5 min wurde die Küvette (Schichtdicke 1 cm) 40 bis 50 min zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten mit inhomogenem Feld befestigt (Abstand der Polschuhe: 13,5 mm, magnetische Feldstärke: 15000 Gauß). Danach wurde die Extinktion 5 min lang wieder in Abständen von 1 min gemessen. Parallel dazu wurde in einer zweiten Küvette, die sich nicht im Magnetfeld befand, die gleiche Bestimmung durchgeführt. Meist trat zwischen den Lösungen im Feld und außerhalb des Feldes ein Temperaturunterschied von 0,1 bis 0,3 °C auf. Die Temperaturabhängigkeit der Enzymaktivität beträgt bei 25 °C 1,5 Einheiten/°C, bei 27 °C 1,8 Einheiten/°C.

Für vier Ansätze war die Aktivität der GIDH im Magnetfeld um 12 bis 15 % (bei einer Meßreihe um 7 %) geringer als ohne Magnetfeld.

Eingegangen am 3. September 1964 [Z 831]

[1] E. Schmidt in H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 752.

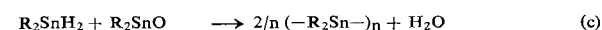
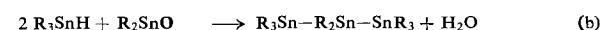
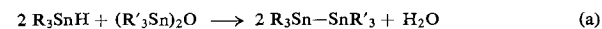
[2] Th. Bücher, Z. Naturforsch. 8b, 555 (1953). Eine Enzymeinheit ist die in 1 ml gelöste Enzymmenge, die bei 25 °C und einer Schichtdicke der Meßküvette von 10 mm bei 366 m μ die Extinktion in 100 sec um 0,100 ändert.

Eine einfache Synthese für organische Di- und Polystannane

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann und
Dipl.-Chem. B. Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Ausgehend von früheren Beobachtungen [1] fanden wir, daß Organozinnhydride mit Organozinnoxyden kondensiert werden können. Dabei entstehen überraschend glatt und manchmal sogar exotherm symmetrische und unsymmetrische Hexaalkyl-distannane (a), die bisher schwer zugänglichen Octaalkyl-



tristannane (b) oder Polystannane (c). Aromatische Partner reagieren dabei schneller als aliphatische. (c) führt mit R = iso-C₄H₉ zu einem Poly-diisobutylzinn, das noch Sn-O-Sn-Gruppen enthält [2].

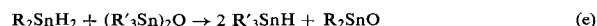
R_3SnH R =	$(\text{R}'_3\text{Sn})_2\text{O}$ R' =	Temp. [°C]	Produkt	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])	Rein- ausb. [%]
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	110	(C ₄ H ₉) ₃ Sn-Sn(C ₄ H ₉) ₃	144/0,09	90
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	20	(C ₆ H ₅) ₃ Sn-Sn(C ₆ H ₅) ₃	(232)	89
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	25	(C ₆ H ₅) ₃ Sn-Sn(C ₂ H ₅) ₃	186/10 ⁻⁴	80
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	25	(C ₆ H ₅) ₃ Sn-Sn(C ₂ H ₅) ₃	(16)	73
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	130	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-Sn(C ₂ H ₅) ₃	145/11	86
iso-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	110	(iso-C ₄ H ₉) ₃ Sn-Sn(C ₂ H ₅) ₃	75/0,11	42 [3]
C ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂ SnO	110	(C ₂ H ₅) ₃ Sn-(C ₂ H ₅) ₂ Sn-Sn(C ₂ H ₅) ₃	133/10 ⁻³	47 [3]

Neben dieser Kondensation ist oft ein langsamer H-O-Austausch (d) nachzuweisen, z. B. durch Abdestillieren des in kleiner Menge entstandenen leichter flüchtigen Triäthylzinnydrids:



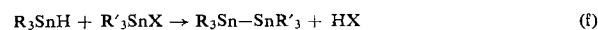
Sauerstoff wird demnach weit langsamer gegen den Hydrid-Wasserstoff ausgetauscht als Deuterium [4] oder Halogen [5]; ein Übergangskomplex ist anzunehmen.

Rasch verläuft der Austausch schon bei 25 °C mit Organozinn-dihydriden (e), das Dialkylzinnoxyd fällt fast quantitativ aus und wird abfiltriert oder zentrifugiert.

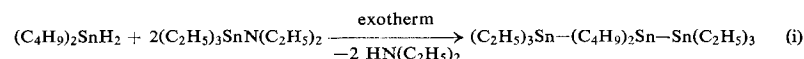
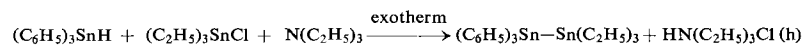
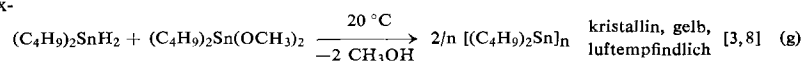


R = in (e) z. B. C₂H₅, iso-C₄H₉; R' = z. B. C₂H₅, n-C₄H₉, C₆H₅. Ist R = R' = C₆H₅, so konkurrieren Ligandenaustausch und Kondensation; es entsteht schließlich ein Gemisch (C₆H₅)₃Sn-[(C₆H₅)₂Sn]_n-Sn(C₆H₅)₃.

Die Synthese von Sn-Sn-Bindungen nach (f) ist offenbar weit vielseitiger als bisher bekannt.



X kann dabei außer -CF₂-CF₂ [6], -OR [7] (insbesondere -OCH₃ (g) [2, 8]), -N(R)-CHO und -N(R)-NHR [9] z. B. auch Halogen (h), -OSnR₃, -N(C₂H₅)₂ (i) oder ein anderer elektronegativer Rest sein. Organozinn-dihydride lassen sich ebenfalls leicht so umsetzen. Einige neue Beispiele mögen dies erläutern. Alle Substanzen wurden in sehr guter Ausbeute erhalten und durch Analyse, Schmelz- oder Siedepunkt, Molekulargewicht und IR-Spektrum charakterisiert.



$$\text{Kp} = 140^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}, n_D^{20} = 1,5641 \quad [\text{3, 8}]$$

Eingegangen am 11. September 1964 [Z 819]

[1] W. P. Neumann u. R. Sommer, Liebigs Ann. Chem. 675, 10 (1964); dort weitere Literatur.

[2] Einen ähnlichen Versuch mit der n-C₄H₉-Verbindung führte auch A. K. Sawyer aus (nicht veröffentlicht), zit. bei H. T. Kuivila, Adv. organomet. Chem. 1, 47 (1964).

[3] Verbindung, die unseres Wissens noch nicht beschrieben ist.

[4] W. P. Neumann u. R. Sommer, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 547 (1963).

[5] W. P. Neumann u. J. Pedain, Tetrahedron Letters 1964, 2461.

[6] D. Seyferth, G. Raab u. K. A. Brändle, J. org. Chemistry 26, 2934 (1961).

[7] J. Valade, M. Pereyre, J. C. Pommier u. R. Calas, Vortrag IUPAC-Kongreß London 1963, Abstracts A, S. 170; F. Kleiner, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1963.

[8] Ausgeführt von R. Sommer, Gießen.

[9] J. G. Noltes, Rec. trav. chim. Pays-Bas 83, 515 (1964); dort weitere Literatur.