

spektren zeigen infolge Wechselwirkung der Radikalelektronen keine Hyperfeinstruktur. Das gleiche Verhalten wurde beim 1.3.5-Tris-(1.5-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol beobachtet [1].

Leo [2] versuchte bereits 1937 vergeblich, das 1.3.5-Tris-(diphenylmethyl)-benzol-Triradikal (4) darzustellen. Wir haben erneut Versuche zur Synthese von (4) unternommen: 1.3.5-Tris-(diphenylchloromethyl)-benzol (5) [2] wurde mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu 1.3.5-Tris-(natrium-diphenylmethyl)-benzol umgesetzt und die bordeauxrote Lösung anschließend mit der äquivalenten Menge (5) in Toluol versetzt. Unter Abspaltung von Natriumchlorid entsteht ein gelbes Produkt, das sich aus der Toluolphase isolieren läßt. Es ist röntgenamorph, hat keinen definierten Schmelzpunkt, besteht nach Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und ESR-Spektren aus polymeren Molekülen der (4) entsprechenden Zusammensetzung und enthält wechselnde Mengen Toluol. Sein ESR-Spektrum in Benzol zeigt im Gegensatz zum ESR-Spektrum von (1) Hyperfeinstruktur.

Eingegangen am 10. Mai 1965 [Z 980]

[1] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Angew. Chem.* 77, 43 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 72 (1965).

[2] *M. Leo*, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1691 (1937).

Anreicherung von Deuterium durch Gegenstrom-Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak in einer Heiß-Kalt-Anlage

Von Dr. S. Walter

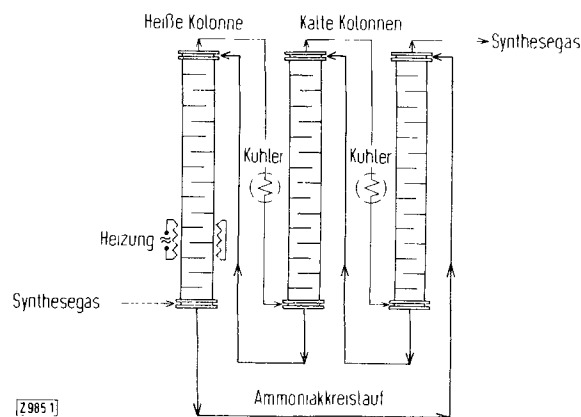
Friedrich Uhde GmbH., Dortmund

und Doz. Dr. U. Schindewolf

Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Schweres Wasser wird überwiegend nach dem Schwefelwasserstoff-Verfahren [1] hergestellt, das auf der Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffisotopen-Verschiebung zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser beruht. Der Ersatz des Stoffpaares Schwefelwasserstoff/Wasser durch Wasserstoff/Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator ist wiederholt diskutiert worden [2, 3], da die Isotopenverschiebung hier wesentlich größer ist und stärker von der Temperatur abhängt [*] und da die günstige Möglichkeit besteht [2], industriell Wasserstoff als Ausgangsmaterial zu verwenden. Anreicherungsversuche sind bisher aber nicht bekannt geworden.

Unsere Anlage besteht aus zwei hintereinandergeschalteten kalten Kolonnen mit einer gemeinsamen Länge von 28 m und einer heißen Kolonne mit einer Gesamtlänge von 17,5 m (siehe Abbildung). Die kalten Kolonnen werden durch zwei im Gastrom befindliche Tiefkühler gekühlt, die heiße Kolonne wird elektrisch geheizt. Die lichte Kolonnenweite beträgt 120 mm; die Kolonnen enthalten ca. 200 Siebböden. Die oberen und unteren Böden der heißen Kolonne arbeiten als Direktwärmetauscher. Das Ammoniak mit dem gelösten Kaliumamid wird im Kreislauf gepumpt, der Wasserstoff als Synthesegas (Wasserstoff-Stickstoff-Mischung für die Ammoniaksynthese) wird vom Erzeuger kommend durch die Anlage geführt und an den Verbraucher weitergegeben. Bei einem Druck von 200 atm, einer Temperatur der heißen und kalten Kolonnen von +60 bzw. -20°C und einer KNH_2 -Konzentration von 50 g/kg NH_3 ergab sich mit einem Durchsatz von 450 Nm³ Synthesegas und 50 bis 100 kg Ammoniak pro Stunde am Kopf der heißen Kolonne eine Anreicherung des Deuteriums im Wasserstoff auf das Sechs- bis Siebenfache, im Ammoniak auf über das Zwanzigfache des Deuteriumgehaltes des Am Fuß der heißen Kolonne eingespeisten Ausgangswasserstoffes. (Die Anreicherung ist ausgedrückt durch das Verhältnis des relativen Deuteriumgehaltes im an-



gereicherten Wasserstoff oder Ammoniak und im Ausgangswasserstoff: $(n_D/n_H)_{\text{Produkt}} : (n_D/n_H)_{\text{Ausgangswasserstoff}}$; n_D und n_H = Molenbruch des HD bzw. H_2 , oder NH_2D bzw. NH_3 .

Die gemessene Anreicherung stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit der auf Grund von Laboratoriumsversuchen mit einzelnen Siebböden berechneten überein.

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 985]

[1] W. P. Bebbington u. V. R. Thayer, Chem. Engng. Progr. 55, Nr. 9, 70 (1959). W. P. Bebbington, J. F. Proctor, W. C. Scotton u. V. R. Thayer, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 290.

[*] Temperaturabhängigkeit der idealen Trennfaktoren $\alpha = (n_D : n_H)_I / (n_D : n_H)_{\text{gas}}$. Die Molenbrüche beziehen sich auf die Reaktion

$$\text{HD} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NH}_2\text{D} \text{ bzw. } \text{HDS} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{HDO}.$$

T [°C]	α	α
	Wasserstoff/Ammoniak	Schwefelwasserstoff/Wasser
-25	5,1	
0	4,25	2,6
50	3,1	2,15
100	2,4	1,9
150		1,75

[2] Vgl. z.B. *E. W. Becker*: Heavy Water Production. Internat. Atomic Energy Agency Rev. Ser. Nr. 21, Wien 1962.

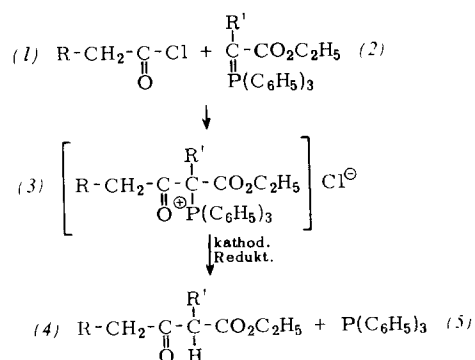
[3] R. Haul, H. Ihle u. H. Schierholz, Chem.-Ing.-Techn. 33, 713 (1961); B. Lefrançois, J. M. Lerat u. E. Roth, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 91.

Neue Synthese von α -verzweigten β -Ketoestern

Von Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. G. Graf und
Dr. H. Hartung

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
München und der Universität Erlangen-Nürnberg

Während Säurechloride (1) mit Phosphinalkylenen (2) im Molverhältnis 1:2 bei 65°C in THF zu Allencarbonsäureestern reagieren [1], erhält man bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 zwischen 0 und 20°C in Benzol die Phos-



R	R'	(4), Ausb. [%]	(5), Ausb. [%]	(4), Kp [°C/Torr]
CH ₃ —	CH ₃	77	87	70–71/13
C ₃ H ₇ —	CH ₃	64	86	93/10
C ₅ H ₁₁ —	CH ₃	78	93	1 15/10
H ₃ CO ₂ C(CH ₂) ₂ —	CH ₃	68	84	95–97/0,2
C ₆ H ₅ —	CH ₃	84	94	99–100/0,4
C ₆ H ₅ —CH=CH—	CH ₃	70	92	117–120/0,3
C ₆ H ₅ —(CH ₂) ₂ —	CH ₃	73	90	115/0,2
C ₅ H ₁₁ —	C ₃ H ₇	50	78	75/0,3
C ₆ H ₅ —(CH ₂) ₂ —	C ₃ H ₇	40	70	114–116/0,4

phoniumsalze (3). Deren Elektrolyse [2] in wäßriger Lösung an einer Quecksilberkathode bei maximal 35 °C, einer Spannung von 20–25 V und einer Stromstärke von 1–3 Amp liefert Triphenylphosphin (5) und α -verzweigte β -Ketosäureester (4).

Eingegangen am 17. Mai 1965 [Z 991]

[1] H. J. Bestmann u. H. Hartung, Angew. Chem. 75, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 214 (1963).

[2] L. Horner u. A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961).

Zur Quartärstruktur der Katalase aus Rinderleber

Von Dr. K. Weber und Doz. Dr. H. Sund

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Unter dem Einfluß von Denaturierungsmitteln dissoziiert Katalase (Molekulargewicht etwa 250000 [1]) in Untereinheiten. Je nach den Versuchsbedingungen wurden Dissoziationsprodukte gefunden, deren Molekulargewichte $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{2}{3}$ des Wertes nativer Katalase besitzen sollen [2–4]. Entsprechend dem Eisen- und Hämin-Gehalt der Katalase sollte man jedoch eine Dissoziation in 4 oder 4n Untereinheiten erwarten.

Wir haben Katalase nach [5] mit Bernsteinsäureanhydrid succinyliert und dabei ein in der analytischen Ultrazentrifuge einheitliches Dissoziationsprodukt erhalten, in dem das Hämin noch gebunden ist. Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt für den Diffusionskoeffizienten $D_{20,w}^0 = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, für den Sedimentationskoeffizienten $s_{20,w}^0 = 3,2 \cdot 10^{-13} \text{ sec}$ (Messungen in M/15 Kaliumnatriumphosphat-Puffer, pH = 7,6, bei 20 °C). Mit einem partiellen spezifischen Volumen von 0,73 ml/g [1] errechnet sich dann nach der Svedberg-Formel das Molekulargewicht dieses Dissoziationsproduktes zu 65000. Die Succinylierung führt demnach zu einer Dissoziation des Katalase-Moleküls in vier nach Sedimentation und Diffusion gleichgroße Untereinheiten. Dieses Ergebnis stimmt mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen überein [6]. Zu einem Dissoziationsprodukt mit gleichem Sedimentationskoeffizienten führt auch die Einwirkung von Dodecylsulfat.

Nimmt man an, daß sich jede der vier Hämin-Gruppen des Enzyms in einem aktiven Zentrum befindet, dann ist jeder Untereinheit der Katalase ein aktives Zentrum zuzuordnen. Die Frage, ob die Untereinheit vom Molekulargewicht 65000 schon die Polypeptidkette ist oder ob die Untereinheit noch aus mehreren – dann wahrscheinlich aber nicht identischen – Polypeptidketten besteht, kann noch nicht beantwortet werden. Auch die bisherigen Untersuchungen über die Aminosäuresequenz [7] lassen diese Frage noch offen.

Eingegangen am 19. Mai 1965 [Z 988]

[1] J. B. Sumner u. N. Gralén, J. biol. Chemistry 125, 33 (1938).

[2] T. Samejima, J. Biochem. (Tokio) 46, 155, 1101 (1959); T. Samejima u. K. Shibata, Arch. Biochem. Biophysics 93, 407 (1961); M. Itoh, Y. Nakamura u. K. Shibata, Canad. J. Biochem. Physiol. 40, 1327 (1962).

[3] C. Tanford u. R. Lovrien, J. Amer. chem. Soc. 84, 1892 (1962).

[4] T. Samejima u. J. T. Yang, J. biol. Chemistry 238, 3256 (1963).

[5] I. M. Klotz u. S. Keresztes-Nagy, Biochemistry 2, 445 (1963).

[6] Unveröffentlichte Ergebnisse mit E. Mölbert.

[7] W. A. Schroeder, J. R. Shelton, J. B. Shelton u. B. M. Olson, Biochim. biophysica Acta 89, 47 (1964).

Synthese und Eigenschaften von 1.2.3.4-Dibenzo-5.6-dimethylcalicen

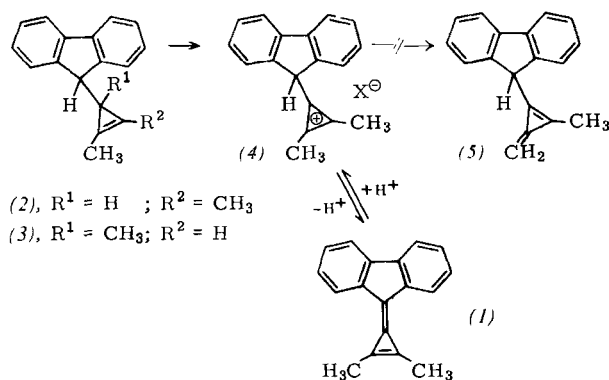
Von Doz. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. Ulf Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Wir haben kürzlich über die Synthese des nur in verdünnter Lösung existenzfähigen 1.2-Benzo-5.6-dimethylcalicins berichtet [1]. Mit dem 1.2.3.4-Dibenzo-5.6-dimethylcalicen (1) haben wir jetzt ein kristallines, thermisch ausreichend stabiles, für Diplomoment-Messungen sowie eine Röntgenstrukturanalyse geeignetes Calicen-Derivat gewonnen.

Bei der Umsetzung von Fluorenyl-lithium (20,0 mMol) mit Dimethylcyclopropenium-fluoroborat (20,0 mMol) in Äther bei –30 °C fallen die Isomeren (2) und (3) im Verhältnis 4:1 an. Nach Abdampfen des Äthers erhält man (2) (Fp = 121–122,5 °C) durch Umkristallisieren aus Äthanol in 50-bis 70-proz. Ausbeute in reiner Form. Die Struktur (2) ist u. a. durch das IR-Spektrum (KJ; $\nu_{C=C}$ geringer Intensität bei 1852 cm^{-1}) und das NMR-Spektrum [CCl_4 ; 2,2–2,9 τ (M); 6,46 (D; J = 5,5 Hz); 8,0 (S); 8,46 (D; J = 5,5 Hz); Verhältnis 8:1:6:1] gesichert. Die Ablösung eines Hydrid-Ions zu (4) gelingt in quantitativer Ausbeute mit $[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{BF}_4^-$ [1].

Das Salz (4), $\text{X} = \text{BF}_4^-$, bildet lindgrüne Kristalle, Fp = 180–187 °C, λ_{max} in 70-proz. $\text{HClO}_4 = 261 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14900$); NMR in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$: Multiplett zwischen 2,0 und 2,6 τ , breites Singulett bei $\tau = 4,26$ und Singulett bei $\tau = 7,09$, Verhältnis 8:1:6. Mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ wird H–9' innerhalb weniger Minuten gegen D ausgetauscht, während die relative Intensität des CH_3 -Signals erst nach mehreren Tagen merklich abnimmt.



Im Einklang damit setzen Wasser oder Triäthylamin aus (4) bevorzugt (75–80 %) das Calicen (1) frei. Die Verbindung (5) wird nicht oder in nicht nachweisbarer Menge gebildet.

Aus Pyridin oder Dimethylsulfoxyd erhält man (1) als schwach gelbliche Blättchen (Fp = 205–207 °C). Im IR-Spektrum findet man neben der starken Bande der endocyclischen Cyclopropen-C=C-Bindung (1859 cm^{-1}) zwei weitere C=C-Banden (1605, 1553 cm^{-1}), von denen die zweite die intensivste Bande des Spektrums ist [3]. Das NMR-Spektrum (CDCl_3) besteht aus einem breiten Multiplett (1,90–2,80 τ) der acht Fluoren-Protonen und dem Singulett (7,35 τ) der beiden Methylgruppen. Diese Lage des CH_3 -Signals stimmt sehr gut mit der für die CH_3 -Protonen in einem polaren 1.1-Dicyandimethyltriafulven errechneten [4] chemischen Verschiebung überein. Unterschiedliche Lösungsmittelpolarität beeinflusst vor allem den langwelligen Bereich des Elektronenspektrums, deutlich dessen Strukturierung, nur geringfügig jedoch die Lage der Maxima: λ_{max} (Äthanol) =