

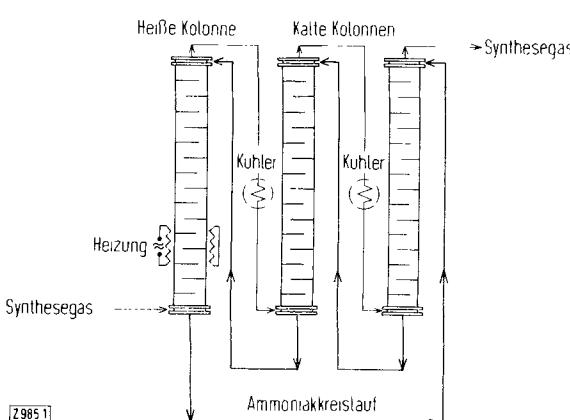
spektren zeigen infolge Wechselwirkung der Radikalelektronen keine Hyperfeinstruktur. Das gleiche Verhalten wurde beim 1.3.5-Tris-(1.5-diphenylverdazyl-3-yl)-benzol beobachtet [1].

*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).



gereicherten Wasserstoff oder Ammoniak und im Ausgangswasserstoff:  $(n_D/n_H)$ Produkt :  $(n_D/n_H)$ 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  $\alpha = (n_D : n_H)_H / (n_D : n_H)_{gas}$ . Die Molenbrüche beziehen sich auf die Reaktion  $HD + NH_3 \rightleftharpoons H_2 + NH_2D$  bzw.  $HDS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + HDO$ .

T [°C]	$\alpha$ Wasserstoff/Ammoniak	$\alpha$ 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.

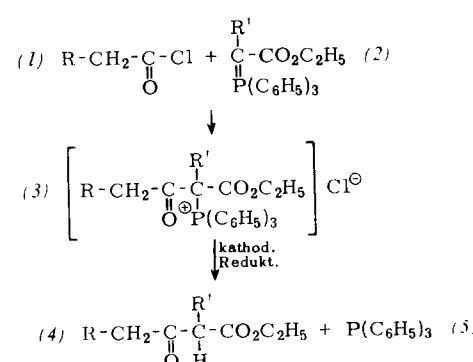
[3] R. Hau, H. Ihle u. H. Schierholz, Chem.-Ing.-Techn. 33, 713 (1961); B. Lefrançois, J. M. Lerat u. E. Roth, 3. Internat. Konferenz friedl. Nutzung d. Atomenergie, Genf 1964, Nr. 91.

## Neue Synthese von $\alpha$ -verzweigten $\beta$ -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 Allencarbonsäure-estern 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 <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub>	77	87	70—71/13
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —	CH <sub>3</sub>	64	86	93/10
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —	CH <sub>3</sub>	78	93	1 15/10
H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	68	84	95—97/0,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub>	84	94	99—100/0,4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH—CH—	CH <sub>3</sub>	70	92	117—120/0,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	73	90	115/0,2
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50	78	75/0,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	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 dissoziert Katalase (Molekulargewicht etwa 250000 [1]) in Untereinheiten. Je nach den Versuchsbedingungen wurden Dissoziationsprodukte gefunden, deren Molekulargewichte 1/6, 1/3, 1/2 oder 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

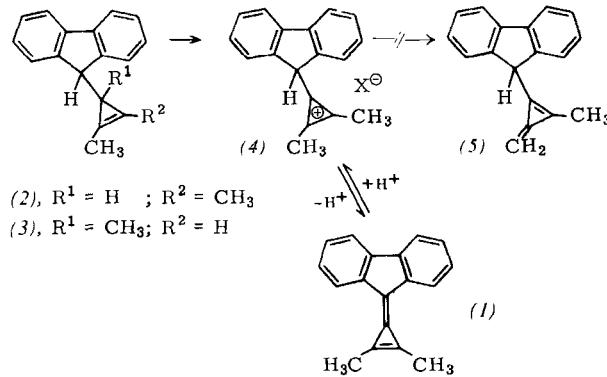
Von Doz. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. Ulf Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Wir haben kürzlich über die Synthese des nur in verdünnter Lösung existenzfähigen 1.2-Benzo-5,6-dimethylcalicens 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) ( $F_p = 121\text{--}122,5^\circ\text{C}$ ) durch Umkristallisieren aus Äthanol in 50-bis 70-proz. Ausbeute in reiner Form. Die Struktur (2) ist u. a. durch das IR-Spektrum (KJ;  $\nu_{C=C} = 1852 \text{ cm}^{-1}$ ) und das NMR-Spektrum [ $\text{CCl}_4$ ; 2,2–2,9  $\tau$  (M); 6,46 (D;  $J = 5,5 \text{ Hz}$ ); 8,0 (S); 8,46 (D;  $J = 5,5 \text{ Hz}$ ); 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),  $X = \text{BF}_4^-$ , bildet lindgrüne Kristalle,  $F_p = 180\text{--}187^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max} = 70\text{-proz. HClO}_4 = 261 \mu\text{m} (\epsilon = 14900)$ ; NMR in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ : Multiplett zwischen 2,0 und 2,6  $\tau$ , 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  $\text{H}-9'$  innerhalb weniger Minuten gegen D ausgetauscht, während die relative Intensität des  $\text{CH}_3$ -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 Dimethylsulfoxid erhält man (1) als schwach gelbliche Blättchen ( $F_p = 205\text{--}207^\circ\text{C}$ ). Im IR-Spektrum findet man neben der starken Bande der endocyclischen Cyclopropen-C=C-Bindung ( $1859 \text{ cm}^{-1}$ ) zwei weitere C=C-Banden ( $1605, 1553 \text{ cm}^{-1}$ ), von denen die zweite die intensivste Bande des Spektrums ist [3]. Das NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) besteht aus einem breiten Multiplett (1,90–2,80  $\tau$ ) der acht Fluoren-Protonen und dem Singulett (7,35  $\tau$ ) der beiden Methylgruppen. Diese Lage des  $\text{CH}_3$ -Signals stimmt sehr gut mit der für die  $\text{CH}_3$ -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:  $\lambda_{\max}$  (Äthanol) =