

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

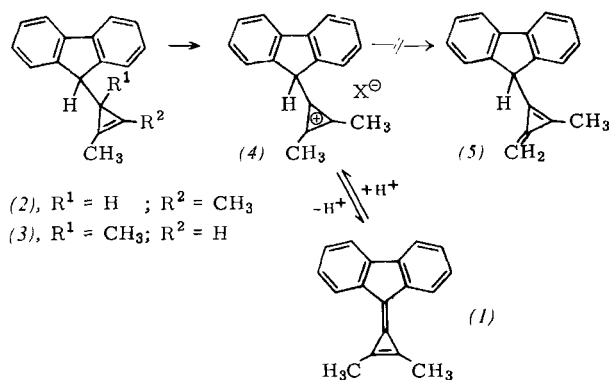
Von Doz. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. Ulf Fischer

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 Dipolmoment-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) =

356 m μ (S; ϵ = 14000), 325 (22000), 295 (16650), 271 (S; 14000), 262,5 (20600), 247 (28100), 237 (S; 44000), 233 (46000); λ_{\max} (Cyclohexan) = 353 m μ (ϵ = 17200), 336 (18600), 325 (18600), 295 (17400), 283,5 (S; 12200), 265 (12100), 258,5 (13600), 254 (S; 15000), 248 (S; 25800), 241 (46500), 235 (49000).

Der beim phenyl-substituierten Analogen beobachtete Solvatochromieeffekt [2a] ist offenbar durch die Phenylreste bedingt. Erwartungsgemäß wird (1) schon in Medien geringer Protonenaktivität zu (4) protoniert. Mit Tetracyanäthylen gibt (1) einen aus CH₂Cl₂ in blau-schwarzen Nadeln kristallisierenden π -Komplex [λ_{\max} = 795 m μ (CH₂Cl₂); 780 m μ (Tetrahydrofuran)].

Versuche, das aus Cyclopentadienyl-natrium und Dimethylcyclopropenium-fluoroborat in THF in 40-proz. Ausbeute gewonnene Dimethyldihydrocalicen analog der Darstellung von Sequifulvalen [5] mit Chinonderivaten zu dehydrieren, blieben bislang ohne befriedigendes Ergebnis.

Eingegangen am 20. Mai 1965 [Z 995]

[1] H. Prinzbach, D. Seip u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965). — Kurz danach berichteten zwei US-amerikanische Arbeitskreise [2] über die Synthese von Calicenderivaten.

[2a] W. M. Jones u. R. S. Pyron, J. Amer. chem. Soc. 87, 1608 (1965). [2b] A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 87, 1609 (1965).

[3] Im Spektrum des vinylogenen Dibenzossequifulvalens ist die entsprechende Bande nur geringfügig verschoben (1577 cm⁻¹): H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg, 1962.

[4] A. S. Kende u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964).

[5] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Tetrahedron Letters 1963, 1217.

Zur Frage einer radikalischen Dissoziation der Sn—Sn-Bindung

Von Prof. Dr. W. P. Neumann,
cand. rer. nat. E. Petersen und Dr. R. Sommer

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

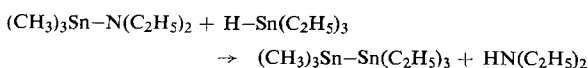
Stannylnadikale R₃Sn• treten als reaktive Zwischenstufen auf [1], können durch Photolyse von Organozinnhydriden dargestellt werden und sind bei tiefen Temperaturen haltbar [2].

Kryoskopische Messungen haben für aliphatische und aromatische Distannane zu niedrige Molekulargewichte ergeben [3]. Daraus wurde auf eine radikalische Dissoziation ge-



schlossen. Dagegen erhielten wir mit einem Dampfdruck-Thermistor-Osmometer [4] für Hexacyclohexyl- und für Hexaphenyl-distannan selbst in benzolischer 0,001–0,02 M Lösung bei 37 °C genau das berechnete Molekulargewicht. Eine nennenswerte Dissoziation (a) liegt also nicht vor. Die abweichenden Ergebnisse der Kryoskopie konnten wir jedoch mit sehr reinen Verbindungen bestätigen. Mit der magnetischen Waage ließ sich ebenfalls keine Dissoziation feststellen [5]. ESR-Messungen unserer Lösungen zeigten keine Radikale an [6].

Diese Ergebnisse schließen aber nicht aus, daß eine Dissoziation doch in Spuren eintritt. In diesem Fall sollte ein unsymmetrisches Distannan allmählich disproportionieren, zumindest bei erhöhter Temperatur. Wir stellten deshalb reines Trimethyl-triäthyl-distannan unter strengem Luftausschluß dar [7]:



Die Verbindung destilliert unzersetzt bei 106,5–107 °C/11 Torr und ist gaschromatographisch einheitlich (2 m Siliconöl PH 300, 190 °). Auch mehrstündiges Erhitzen auf 170 °C ändert daran nichts. Da Hexäthyl- und Hexamethyldistannan im Gaschromatogramm klar getrennt erscheinen würden, wie Vergleichsversuche sicherstellten, ist damit eine Disproportionierung ausgeschlossen und somit auch eine Dissoziation (a).

Erst ab 190 °C treten Spuren der beiden symmetrischen Distannane auf, gleichzeitig jedoch (C₂H₅)₄Sn und (CH₃)₄Sn. Außerdem scheidet sich Zinn ab, so daß hier keine definierte Umsetzung, sondern ein tiefgreifender Abbau vorliegt.

Ebenso kann man die beiden symmetrischen Distannane mischen und erhitzen, ohne daß unsymmetrisches Distannan entsteht. (Nach 25 Std. bei 150 °C treten Spuren davon auf.)

Eingegangen am 21. Mai 1965 [Z 990]

[1] Zusammenfassung: W. P. Neumann, Angew. Chem. 76, 849 (1964).

[2] U. Schmidt, K. H. Kabitzke, K. Markau u. W. P. Neumann, Chem. Ber., im Druck.

[3] Zusammenfassungen: E. Krause u. A. v. Grosse: Die Chemie der metallorganischen Verbindungen. Bornträger, Berlin 1937; R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Rev. 60, 459 (1960).

[4] Mechrolab 301 A.

[5] H. Morris u. P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. 63, 2509 (1941); 64, 1727 (1942). — Reinheit und sogar Identität des verwendeten Hexa-o-tolyl-distannans sind allerdings nicht sicher. Statt Fp = 298–300 °C [H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. org. Chemistry 18, 1554 (1953)] wird Fp = 208–210 °C angegeben.

[6] Wir danken Dr. G. v. Foerster für diese Messungen.

[7] R. Sommer, W. P. Neumann u. B. Schneider, Tetrahedron Letters 1964, 3875.

Reaktion lithiumorganischer Verbindungen mit Siliciumdioxid

Von Doz. Dr. H. P. Boehm, Dr. M. Schneider und
Dipl.-Chem. H. Wistuba

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Einwirkung ätherischer Lösungen von Lithiumalkylen oder -arylen auf feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil oder Silicagel) werden siliciumorganische Verbindungen gebildet. Die Reaktionsmischung wurde ca. 8 Std. unter Rückfluß erhitzt, nach dem Filtrieren mit ca. 2 N HCl und Wasser gewaschen, der Äther mit Wasserdampf vertrieben, das zurückbleibende Öl in wenig Benzol aufgenommen und mit Aceton gefällt.

In den mit Phenyllithium erhaltenen Produkten wurden identifiziert: Tetraphenylsilan (Fp und Misch-Fp = 235 °C, IR-Spektrum [1]), Triphenylsilanol, Diphenylsilandiol sowie polymeres Phenylsilicon (IR-spektroskopisch). Die IR-Spektren der mit n-Butyllithium erhaltenen Produkte sprachen für das Vorliegen von Hexa-n-butylcyclotrisiloxan, wahrscheinlich Octa-n-butylcyclotetrasiloxan und langkettigen Polymeren.

Die Umsetzung ist als nucleophiler Angriff auf die in der Oberfläche liegenden Siloxanbindungen des SiO₂-Netzwerkes zu deuten, analog der Spaltung von Si—O—Si-Bindungen durch Alkalihydroxyd. Durch wiederholte Siloxan-spaltung wird überwiegend SiR₄ erhalten, obwohl aus statistischen Gründen Si(OLi)₂R₂, d. h. Si(OH)₂R₂ (die Lithiumsilanolate hydrolysieren leicht), stark bevorzugt werden sollte. Dies beruht offenbar auf der Beeinflussung der Elektronendichte an den Si-Atomen durch die ersten eingeführten Substituenten [2].

