

$\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{OH}$

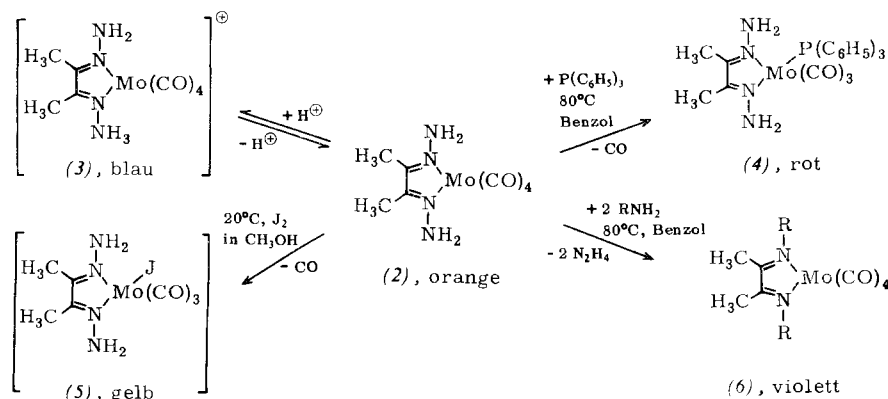
$\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{NH}_2, \text{NR}'_2, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

$\text{R}'' = \text{Alkyl}, \text{Cyclopropyl}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, \text{p-Cl-C}_6\text{H}_4, \text{etc.}$

Verfahren A ist allgemein anwendbar, B als komplexinduzierte Synthese im Falle schwer zugänglicher Liganden (z. B. $\text{R} = \text{Alkyl}$ [4]) die eleganteste Methode. Daneben hat sich Verfahren C zur Reindarstellung thermisch empfindlicher Komplexe (2) (z. B. $\text{R} = \text{OH}$ oder OH/NH_2) als vorteilhaft erwiesen.

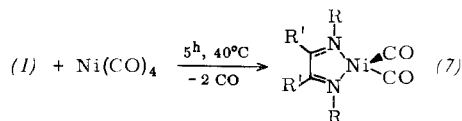
bis 3000 cm^{-1}) stärker beeinflusst werden als durch die Substituenten R am Stickstoff ($\Delta\nu_m = 1000\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$). Die molaren Extinktionen liegen zwischen 5000 und 12000 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Diese langwellige Bande kann einem erlaubten $\text{A}_2 \rightarrow \text{B}_2$ -Übergang zugeordnet werden, der aus einer A_2 -Kombination von Metall-d-Orbitalen in den niedrigsten antibindenden Zustand des Systems (Wechselwirkung des unbesetzten Liganden-Orbitals Ψ_3 (B_2) mit der B_2 -Kombination zweier d-Orbitale) erfolgt.

Eingegangen am 16. März 1966 [Z 193]



Durch konzentrierte Mineralsäuren lassen sich alle Komplexe (2) mit $\text{R} = \text{NH}_2$ oder NR_2 reversibel zu (3) protonieren. Der Diazabutadien-Ligand kann durch Triphenylphosphin nicht verdrängt werden; es tritt Kohlenoxid-Substitution zum Tricarbonyl-Derivat (4) ein. Quecksilber- oder Silberoxid oxidieren (2) nicht; mit Jod in Methanol entstehen vermutlich Carbonyl-jodide (5). Primäres Amin ersetzt seltensamerweise die Hydrazongruppe durch eine Imingruppe (6).

Die Bildung von Diazabutadien-metall-carbonylen ist nicht auf Molybdän beschränkt; aus Chrom- und Wolfram-hexacarbonyl entstehen nach Verfahren A bei zusätzlicher UV-Bestrahlung analoge Komplexe. Nickel-tetracarbonyl reagiert mit einigen Liganden (1) bereits bei Zimmertemperatur zu luftunempfindlichen, metallisch [5] glänzenden, in Lösung weinroten Diazabutadien-nickel-dicarbonylen (7) [5]:



C_{2v} -Symmetrie sowie Diamagnetismus der Chrom-, Molybdän-, Wolfram- und Nickel-Verbindungen werden durch die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt. Allen Diazabutadien-Metall(0)-Komplexen ist – weitgehend unabhängig vom Zentralmetall und vom Substituenten R am Stickstoff – eine intensive, langwellige Absorption eigentümlich, deren Maxima (in Cyclohexan $18000\text{--}19000 \text{ cm}^{-1}$; in Methanol $19000\text{--}21000 \text{ cm}^{-1}$) durch Solvatochromie ($\Delta\nu_m = 2000$

[1] 4. Mitteilung über Metall(0)-Verbindungen mit nichtaromatischen Stickstoff- π -Systemen. – 2. Mitteilung: H. Bock u. H. tom Dieck, Chem. Ber. 99, 213 (1966).

[2] H. tom Dieck, Teil der Dissertation, Univers. München, 1966.

[3] 3. Mitteilung: H. Bock u. H. tom Dieck, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] Peralkylierte Diazabutadiene (1), $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Cyclopropyl}, \text{Cyclohexyl}, \text{Benzyl}$) konnten durch direkte Kondensation von Diacetyl und prim. Alkylamin in Benzol bei 80°C in Ausbeuten von 10–35% erhalten werden.

[5] Ein Vergleich der CO-Valenzfrequenzen von 2,2-Bipyridylnickel-dicarbonyl [6] und den Diazabutadien-nickel-dicarbonylen (7) (z. B. $\text{R} = \text{OCH}_3$: $\text{A}_1 = 2012$, $\text{B}_2 = 1946 \text{ cm}^{-1}$ in Nujol) läßt wegen der geringeren Donatorstärke von (1) die Existenz von Bis-diazabutadien-nickel(0) erwarten (vgl. auch [7]).

[6] R. S. Nyholm u. L. N. Short, J. chem. Soc. (London) 1953, 2670.

[7] H. Behrens u. A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 341, 124 (1965).

Zusammenhang zwischen Phosphorylierung und Chlorophyll-b-Dissoziation bei der Photosynthese

Von Dr. B. Rumberg, Dipl.-Physiker P. Schmidt-Mende, Dipl.-Ing. U. Siggel und Prof. Dr. H. T. Witt

Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Berlin

Bei den Primärvorgängen der Photosynthese werden Elektronen vom Wasser auf Triphosphopyridinnucleotid übertragen. Die Größe dieses Elektronentransportes läßt sich durch die Menge des dabei freiwerdenden Sauerstoffs cha-

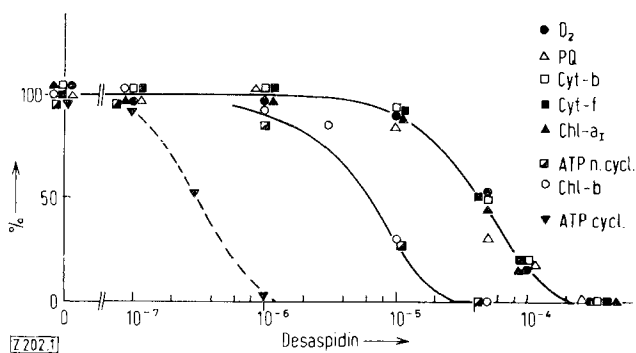


Abb. 1. O₂-Produktion, nichtcyclische Phosphorylierung, cyclische Phosphorylierung und Absorptionsänderungen von Plastoquinon (PQ) (bei 254 mμ), Cytochrom-b(Cyt-b) (bei 405 mμ), Cytochrom-f (Cyt-f) (bei 405 mμ), Chlorophyll-a₁ (Chl-a₁) (bei 703 mμ) und Chlorophyll-b (Chl-b) (bei 515 mμ) an belichteten Spinatchloroplasten in Abhängigkeit von der Desaspidin-Konzentration.

Die 100%-Werte entsprechen 38 μMol O₂/(h·mg Chl) bei der O₂-Produktion, 116 μMol ATP/(h·mg Chl) bei der nichtcyclischen und 240 μMol ATP/(h·mg Chl) bei der cyclischen Phosphorylierung. Alle Messungen erfolgten 10 min nach Zugabe von Desaspidin. Anregungszeit 5 min bei O₂-Produktion und Phosphorylierung, 0,02 sec bei Absorptionsänderung. Bestrahlungsstärke 3·10⁵ erg/cm²·sec; Temp.: 20 °C.

Der Chlorophyllgehalt im Reaktionsvolumen von 3 ml betrug 0,1 mg; Zusätze (in μM) für O₂-Produktion: Tris-Puffer (pH = 7,2) 150, K₃Fe(CN)₆ 10; für nichtcyclische Phosphorylierung: Tris-Puffer (pH = 8) 80, MgCl₂ 10, K₂HPO₄ 20, ADP 10; Benzylviologen 0,1; für cyclische Phosphorylierung (anaerob): Tris-Puffer (pH = 8) 80, MgCl₂ 10, K₂HPO₄ 20, ADP 10, N-Methylphenazonium-methylsulfat 0,1, N-p-Chlorphenyl-N',N'-dimethylharnstoff 0,06, für Absorptionsänderungen: wie bei Sauerstoffproduktion oder nichtcyclischer Phosphorylierung. Bestimmung von O₂ manometrisch, von ATP durch ³²P nach [6], Separation der Absorptionsänderungen der Cytochrome nach [7].

rakterisieren, die Zwischenprodukte ergeben sich aus der Wellenlänge der Absorptionsänderungen bei der Einstrahlung von Lichtblitzen. Der Mechanismus des Elektronentransportes folgt u. a. aus der kinetischen Analyse der Absorptionsänderungen [1]. Mit dem Elektronentransport kann eine cyclische und eine nichtcyclische Phosphorylierung gekoppelt sein [2].

Die Absorptionsänderungen bei 478, 515 und 648 mμ werden durch eine Reaktion von Chlorophyll-b verursacht. Diese Reaktion ist aber offenbar nicht direkt am Elektronentrans-

port beteiligt [3]. Bei Zusatz von Äthylalkohol zu Spinatchloroplasten verschwinden nämlich die Absorptionsänderungen von Chl-b, während die von Chl-a₁, Cyt-f, Cyt-b und Plastoquinon (PQ) sowie die O₂-Bildung voll erhalten bleiben. Wir fanden jetzt, daß die Chl-b-Reaktion im Zusammenhang mit der an den Elektronentransport gekoppelten Phosphorylierung steht: Der Elektronentransport findet ungehindert auch dann statt, wenn die damit gekoppelte Phosphorylierung mit einem spezifischen Gift, z. B. Desaspidin, blockiert wird [2,4]. Wir bestätigen diese Ergebnisse in Abb.1.

Bei Desaspidin-Konzentrationen von 10⁻⁷ M sind die nicht-cyclische und die cyclische Phosphorylierung (gemessen an Hand der ATP-Bildung) und der Elektronentransport (gemessen an Hand der O₂-Bildung) unverändert. Bei 10⁻⁶ M Desaspidin findet die cyclische Phosphorylierung nicht mehr statt, und bei 2·10⁻⁵ M verschwindet die nichtcyclische Phosphorylierung. Die O₂-Produktion, d. h. der Elektronentransport, wird erst durch 2·10⁻⁴ M Desaspidin blockiert. Die Absorptionsänderungen der am Elektronentransport beteiligten Stoffe Chl-a₁, Cyt-f, Cyt-b und PQ zeigen dieselbe Abhängigkeit von der Desaspidin-Konzentration wie die O₂-Produktion. Dagegen zeigt die Chl-b-Reaktion dieselbe Abhängigkeit wie die nichtcyclische Phosphorylierung (Abb. 1). Auch durch Alkoholzusatz (siehe oben) wird die Phosphorylierung blockiert, ohne daß eine Unterbrechung des Elektronentransportes eintritt [5].

Aus der Lage der Absorptionsänderungen von Chl-b kann auf eine Abspaltung von H⁺-Ionen [8] geschlossen werden. Demnach stehen Phosphorylierung und diese Dissoziation (pH-Änderung) miteinander im Zusammenhang.

Eingegangen am 12. April 1966 [Z 202]

- [1] H. T. Witt, B. Rumberg, P. Schmidt-Mende, U. Siggel, B. Skerra, J. Vater u. J. Weikard, *Angew. Chem.* 77, 821 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 799 (1965).
- [2] Z. Gromet-Elhanan u. D. I. Arnon, *Plant Physiol.* 40, 1060 (1965).
- [3] B. Rumberg, P. Schmidt-Mende, B. Skerra, J. Vater, J. Weikard u. H. T. Witt, *Z. Naturforsch.* 20b, 1085 (1965).
- [4] H. Baltscheffsky u. D. Y. de Kiewiet, *Acta chem. scand.* 18, 2406 (1964).
- [5] H. Baltscheffsky, *Acta chem. scand.* 17, 308 (1963).
- [6] M. Avron, *Biochim. biophysica Acta* 40, 257 (1960).
- [7] B. Rumberg, *Biochim. biophysica Acta* 102, 354 (1965).
- [8] A. Weller, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 5819 (1954).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Moderne Verfahren für die elektrische Indikation von Titrations

G. Kraft, Frankfurt/Main

GDCh-Ortsverband Harz, Clausthal-Zellerfeld, am 4. Februar 1966

Von den modernen elektrischen Indikationsverfahren werden speziell solche besprochen, die sich polarisierter Edelmetallelektroden bedienen, die mit wenigen μA Gleichstrom polarisiert sind. Es handelt sich also um Elektroden, die nicht mehr wie die stromlos messenden potentiometrischen spezifisch auf den chemischen Vorgang der Titrationsreaktion ansprechen (Nernstsche Gleichung), sondern deren Potential lediglich vom Polarisationszustand bestimmt wird, der seinerseits allerdings eine Funktion des chemischen Geschehens der Titration ist. Diesem Verlust an Spezifität steht der Vorteil gegenüber, daß die polarisierten Indikatorelektroden universell anwendbar sind, für Redox-titrations ebenso wie für ar-

gentometrische, komplexometrische und sogar für acidimetrische Titrations.

Als Elektroden haben sich Pt-Bleche von 10 bis 100 mm² Größe bewährt, die mit Strömen zwischen etwa 0,3 und 3 μA oder Potentialen bis zu einigen hundert mV polarisiert werden. Auch Au, Ag oder Au-Amalgam-Elektroden konnten mit Erfolg eingesetzt werden. Wird mit einem konstanten Strom polarisiert, nennt man die Arbeitsweise Polarisationsspannungs-Indikation oder Voltametrie, arbeitet man mit konstanten Polarisationspotentialen, so spricht man von Polarisationsstrom-Indikation oder Amperometrie (oder dead stop-Indikation, sofern nur mit geringen Polarisationspotentialen gearbeitet wird).

Für die noch weniger bekannte Voltametrie werden nähere Einzelheiten diskutiert. Man unterscheidet folgende Ausführungsformen dieser Indikationstechnik: A) Beide Elektroden sind polarisiert und fungieren gleichzeitig als Potentialmeßelektroden. B) Von den beiden polarisierten Elektroden ist nur eine Meßelektrode; sie arbeitet in Verbindung mit