

Ihre Gleichgewichtskonstante K_2 ist der Donorzahl des Lösungsmittels umgekehrt proportional.

$$DZ_{SbCl_5} \sim 1/\log K_2$$

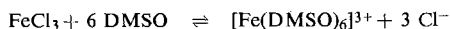
Die Donorzahl eines Lösungsmittels ist entscheidend für das Lösevermögen von Ionenverbindungen und kovalenten Verbindungen, für die Ionisation der gelösten Stoffe, für das Eintreten von Autokomplexbildung sowie für die Tendenz zur Bildung von Koordinationsverbindungen mit anderen Liganden (Konkurrenzliganden).

Je größer DZ_{SbCl_5} ist, um so besser ist das Lösevermögen und umso stärker die Ionisation. Komplexe mit Konkurrenzliganden bilden sich, wenn deren koordinationschemische Eigenschaften besser sind als die der Lösungsmittelmolekeln. Je kleiner die Donorzahl ist, um so geringer sind das Lösevermögen und die Ionisation; für Umsetzungen mit schwachen Konkurrenzliganden müssen daher Lösungsmittel mit relativ kleiner DZ_{SbCl_5} verwendet werden. Autokomplexbildung ist zu erwarten, wenn die koordinationschemischen Eigenschaften von Donorlösungsmittel und Konkurrenzliganden ähnlich sind.

Die Dielektrizitätskonstante ist nur für die Dissoziation und damit für das elektrochemische Verhalten der Lösungen von Belang.

Sterische Faktoren werden um so stärker in Erscheinung treten, je höher die Koordinationszahl, je kleiner das Zentralion und je raumfüllender das Lösungsmittelmolekül ist.

Es wird an Hand zahlreicher Beispiele vor allem in Acetonitril ($DZ = 14$), Methyläthylencarbonat ($DZ = 15$), Trimethylphosphat ($DZ = 23$) und Dimethylsulfoxid ($DZ = 30$) gezeigt, daß die Donorzahl zur Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens desselben Systems, z.B. $Fe^{3+} + Cl^-$, in verschiedenen Lösungsmitteln dienen kann. Während in Acetonitril alle Cl^- -Koordinationsformen gebildet werden können, unterliegt $FeCl_3$ in Trimethylphosphat der Autokomplexbildung und in Dimethylsulfoxid erfolgt selbst bei hohem Cl^- -Angebot Ionisation:



[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 7. November 1966]
[VB 33]

Neuere Untersuchungen über optisch aktive Polymere

Von R. C. Schulz [*]

Die Rotationsdispersion von Poly-L-lactid^[1] läßt sich durch die Moffit-Yang-Gleichung (a) oder die modifizierte zweitermige Drude-Gleichung (b) beschreiben. (m' : reduzierte molare Drehung; die Konstanten wurden elektronisch be-

[*] Dr. R. C. Schulz

Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz

[1] R. C. Schulz u. J. Schwaab, Makromolekulare Chem. 87, 90 (1965).

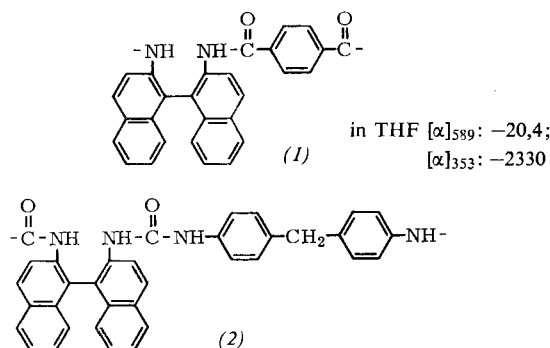
$$m' = a_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \quad (a)$$

$$m' = A_1 \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + A_2 \frac{\lambda_2^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad (b)$$

rechnet: $\lambda_0 = 201 m\mu$, $\lambda_1 = 225 m\mu$, $\lambda_2 = 163 m\mu$; für $CHCl_3$ $a_0 = -641$, $b_0 = 311$, $A_1 = 212$, $A_2 = -1402$.

Es wurden Copolymerisate zwischen L-Lactid und DL-Lactid, Glykolid, ϵ -Caprolacton, 3,3-Bis(chlormethyl)oxetan, β -Propiolacton, Epichlorhydrin oder 4-Vinylcyclohexenoxid hergestellt und der Einfluß ihrer Zusammensetzung auf die Rotationsdispersion untersucht.

Atropisomere Substituenten an Polymermolekülen racemisieren viel langsamer als die zugrundeliegenden atropisomeren niedermolekularen Modelle^[2]; die Viscosität des Mediums hat aber keinen Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit. Aus (+)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl wurden optisch aktive Polyamide (1) und Polyharnstoffe (2) hergestellt.



Der bekannte blaue Jod-Stärke-Komplex sollte auf Grund der von Freudenberg^[3] angenommenen Helix-Struktur einen induzierten Cotton-Effekt aufweisen. Tatsächlich tritt bei 585 $m\mu$ ein Maximum in der ORD-Kurve auf; der Circular-dichroismus ist positiv mit einem Maximum bei 545 $m\mu$. Bei einem Molverhältnis $J_2/\text{Glucose-Grundbaustein} = 1:6$ beträgt $[\alpha]_{580}^{25} = +4000$ (bez. auf $C_6H_{10}O_5$). Der Drehwert nimmt im Gegensatz zur Extinktion ($\lambda_{\max} = 565 m\mu$) im Verlauf von 40 Stunden um etwa das doppelte zu. Maßnahmen, welche die Helix-Struktur stören (Erwärmen, Zusatz von Harnstoff oder Netzmitteln) setzen die Drehwerte herab. Auch die Zugabe von Lösungsmitteln (Methanol, Dimethylsulfoxid, Hexafluoraceton-hydrat) ändert die Absorptions- und Rotationsdispersions-Kurven.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 6. Dezember 1966]

[VB 38]

[2] R. C. Schulz u. R. H. Jung, Makromolekulare Chem. 96, 295 (1966).

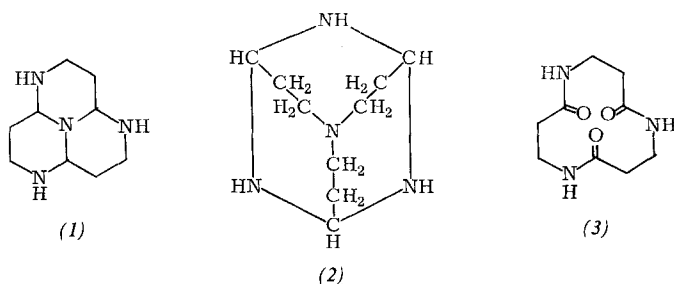
[3] K. Freudenberg et al., Naturwissenschaften 27, 850 (1939); F. Cramer u. W. Herbst, ibid. 39, 256 (1952).

RUNDSCHAU

Die für den photochemischen Zerfall von Formaldehyd verantwortlichen Zustände im Bereich der $\pi^* \leftarrow n$ ($^1A_2 \leftarrow ^1A_1$)-Absorption (2200–3700 Å) beschreiben E. W. Abrahamson, J. G. F. Littler und Kim-Phan Vo im MO-Schema. Der Zerfall tritt bei Besetzung eines der zwei CH_2 -lockernden Orbitale mit einem Elektron ein. Eines dieser Orbitale hat H-H-bindenden Charakter ($^1A'$) und führt zum Zerfall in $CO + H_2$; das andere CH_2 -lockernde Orbital ($^1A'$) lockert auch die H-H-, „Bindung“, der Zerfall aus diesem Zustand liefert $H + HCO$ oder $2H + CO$. Diese beiden Orbitale werden

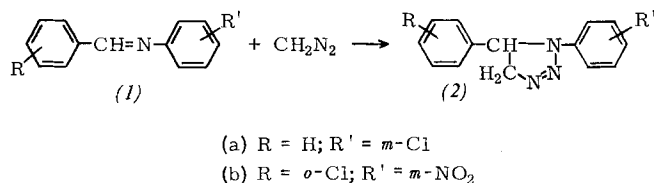
durch strahlungslose Übergänge aus dem (n, π^*)-Zustand besetzt, der im Gegensatz zum Grundzustand (Symmetrie C_{2v}) kein ebenes Kerngerüst hat (Symmetrie: C_s ; Winkel zwischen CH_2 -Ebene und CO -Achse: $20,7^\circ$). Im Bereich 3550–3700 Å überwiegt der Zerfall in $CO + H_2$ mit Quantenausbeuten von maximal 0,3; bei kürzeren Wellenlängen wird die zweite Zerfallsmöglichkeit immer häufiger realisiert, bis sie bei Wellenlängen < 3130 Å die erste ganz verdrängt hat; ihre Quantenausbeute liegt bei 0,4 bis 0,5. / J. chem. Physics 44, 4082 (1966) / -Hz.
[Rd 632]

Dodecahydro-1,4,7,9b-tetraazaphenalen (1) erhielten J. L. Van Winkle, J. D. McClure und P. H. Williams aus Acrolein und Ammoniak (Molverh. $\approx 1:10$) in Methanol bei 150 °C



und 105 atm in 87-proz. Ausbeute. Bisher waren neben polymeren nur 1:1- und 2:2-Kondensationsprodukte von Acrolein und Ammoniak bekannt. Eine Unterscheidung zwischen (1) und (2) war nur durch Röntgenstrukturanalyse des Trihydrochlorids von A. E. Smith und durch Abbau möglich. Durch Oxidation mit $\text{Hg}(\text{ac})_2$ konnte eine C=N-Doppelbindung in Allylstellung zum zentralen Stickstoff eingeführt werden (44-proz. Ausb., $\text{Fp} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$), während die Oxidation mit KMnO_4 1,5,9-Triazacyclododecan-4,8,12-trion (3) (11-proz. Ausb., $\text{Fp} = 300^\circ\text{C}$) lieferte. Die Hydrolyse von (3) ergab in 90-proz. Ausbeute β -Aminopropionsäure. (3) wurde außerdem mit LiAlH_4 zu 1,5,9-Triazacyclododecan ($\text{Kp} = 77\text{--}78^\circ\text{C}/3$ Torr) reduziert. (1) ($\text{Fp} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 117^\circ\text{C}/0,1$ Torr) reagiert im übrigen mit HNO_2 , H_2O_2 , usw. wie ein sekundäres Amin. pK_a -Werte von (1) in wäßriger Lösung: 7,6; 5,8; 3,3. Methacrolein und Crotonaldehyd ergeben wahrscheinlich homologe Produkte. / J. org. Chemistry 31, 3300 (1966) / —Bu. [Rd 624]

Die 1,3-dipolare Addition von Diazomethan an Schiffische Basen — früher mehr oder weniger erfolglos versucht — gelang P. K. Kadaba in wasserhaltigen Lösungsmitteln. Dies ist um so bemerkenswerter, als der Autor durch kinetische Messungen einen einstufigen synchronen Mechanismus nachweisen konnte, der von der Polarität des Lösungsmittels so gut wie nicht abhängt. Auf diese Weise lassen sich in guten Ausbeuten 1,2,3-Triazoline (2) darstellen, die ohne Um-

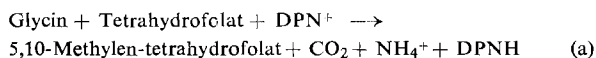


kristallisation analysenrein sind. Dem bisherigen Verfahren, (2) durch 1,3-dipolare Addition von Aziden an Olefine herzustellen, ist das neue weit überlegen. Beispielsweise konnte (2a), $\text{Fp} = 73\text{--}74,5^\circ\text{C}$, aus (1a) nach 4 Tagen bei 20 °C in wäßrigem Dioxan in 59-proz. Ausbeute isoliert werden. Besonders mit R und/oder $\text{R}' = \text{NO}_2$ wurden hohe Ausbeuten erzielt (z.B. (2b), $\text{Fp} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$, 92 %). / Tetrahedron 22, 2453 (1966) / —Bu. [Rd 620]

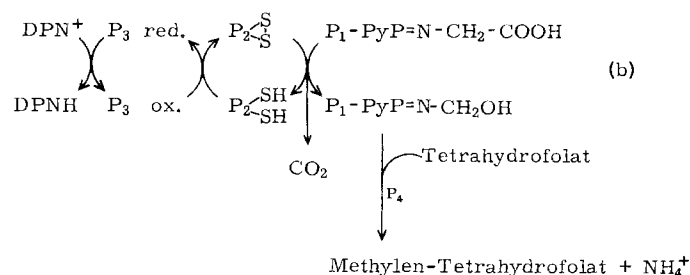
Die Regulation der Spezifität eines Enzyms beobachteten W. S. Beck und Mitarbeiter. Die cobamidabhängige Ribonucleotid-Reduktase aus *Lactobacillus leichmannii* katalysiert die Reduktion der Ribonucleosidtriphosphate CTP, GTP, ATP und UTP zu den Desoxyribonucleosid-triphosphaten durch Dihydroliponsäure oder das System Thioredoxin/Thioredoxin-Reduktase/TPNH. Dabei stimulieren ATP und dATP die CTP-Reduktion, dTTP stimuliert die GTP-Reduktion, dGTP die ATP-Reduktion und dCTP die UTP-Reduktion. Zur Erniedrigung der Michaeliskonstanten für CTP um den Faktor 6 ist 8×10^{-3} M ATP nötig, das katalytisch wirkt (kein Abbau). dATP, dCTP und dTTP hemmen die ATP-Reduktion, dGTP hemmt die GTP-Reduktion. Es wird

angenommen, daß den Regelvorgängen ein allosterischer Mechanismus zugrundeliegt. / J. biol. Chemistry 241, 2176 (1966) / —Hö. [Rd 580]

An der oxidativen Decarboxylierung des Glycins (Gl. (a)) ist nach M. L. Baginsky und F. M. Huennekens ein elektronen-



übertragendes Protein beteiligt. Für die Reaktion sind vier Proteinkomponenten nötig: P_1 ist ein Pyridoxalphosphat (PyP)-Enzym, P_2 ist ein hitze- und säurebeständiges kleines Protein mit den Eigenschaften des in *Escherichia coli* gefundenen Thioredoxins, P_3 ist ein Flavoenzym mit der Funktion einer Thioredoxin-Reduktase, P_4 ist vermutlich der Katalysator der Methylen-tetrahydrofolat-Bildung. Für die Rollen von P_2 und P_3 sprechen folgende Reaktionen: 1. Chemisch reduziertes P_3 wird leicht durch DPN oxidiert. 2. DPN und P_3 können in der Gesamtreaktion durch Substratmengen von 5,5'-Dithio-bis-2-nitrobenzoesäure (Ellmanns Reagens) ersetzt werden. 3. DPNH reduziert Ellmanns Reagens in Gegenwart von P_2 und P_3 . Für die Glycinecarboxylierung in *Peptococcus glycinophilus* wird das Schema (b) vorgeschlagen.



/ Biochem. biophysic. Res. Commun. 23, 600 (1966) / —Hö. [Rd 581]

Ribosomen und Aminoacyltransferase II treten nach R. P. Sutter und K. Moldave miteinander in Wechselwirkung. Der Einbau von Aminosäuren aus Aminoacyl-tRNS in Peptide erfordert außer mRNS und Ribosomen die beiden Aminoacyltransferasen I und II, Guanositriphosphat (GTP), Ammoniumionen und ein Thiol. Die Wirkung des Thiols beruht auf der Aktivierung der Transferase II; die oft beobachtete Verzögerung („lag-phase“) des Aminosäureeinbaus verschwindet, wenn Transferase II und das Thiol miteinander vorinkubiert werden. Die Anfangsgeschwindigkeit des Einbaus wird weiter erhöht, wenn Ribosomen, Transferase II, GTP und Ammoniumionen vorinkubiert werden. mRNS und Aminoacyl-tRNS sind dabei nicht nötig, mit ihnen wird dann die Reaktion gestartet. Die Transferase II, die sehr empfindlich gegenüber Oxidation z.B. durch oxidiertes Glutathion ist, ist in dem bei der Vorinkubation entstehenden Reaktionsprodukt sehr viel weniger oxidationsempfindlich. / J. biol. Chemistry 241, 1698 (1966) / —Hö. [Rd 579]

Ag_2^+ -Ionen bilden sich aus Silberatomen und Silber(I)-Ionen in γ -bestrahlten (^{60}Co) glasartigen Lösungen von Silber(I)-salzen, wie L. Shields und M. C. R. Symons ESR-spektroskopisch nachwiesen. Bei tiefen Temperaturen (z.B. 77 °K) entstehen bei der γ -Bestrahlung Silberatome; beim langsamen Erwärmen ändert sich das ESR-Spektrum; die neuen Linien lassen sich nur mit einer Bildung von Ag_2^+ -Ionen deuten. Zur Sicherung wurden analoge Versuche mit an ^{109}Ag angereicherten Silbersalzen ausgeführt. Die Knüpfung einer Silber-Silber-Bindung scheint exotherm zu sein, da bei Anwesenheit eines Ag^+ -Überschusses sämtliche Silberatome in die dimere Spezies übergehen. Bei hoher Ag^+ -Anfangskonzentration können die Elektronen zur Bildung von Ag^0 (und damit Ag_2^+) nicht nur vom Lösungsmittel, sondern von Ag^+ -Ionen herrühren; dann lassen sich auch Ag_2^{2+} -Ionen nachweisen. Möglicherweise spielt das Ag_2^+ -Ion auch eine Rolle beim photographischen Primärprozeß. / Molecular Physics 11, 57 (1966) / —Hz. [Rd 631]