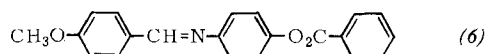
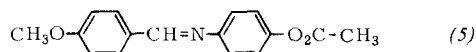
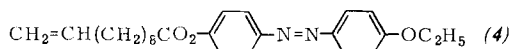
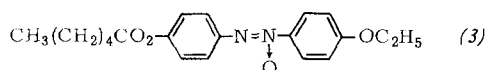
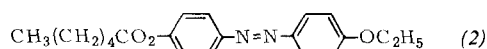
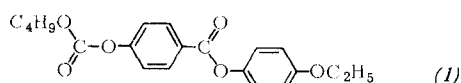


Schwierigkeiten. So ist die Orientierung des Gastmoleküls in der nematischen Wirtsubstantz – und damit die NMR-Linienbreite – stark temperaturabhängig, was ein sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur (ca.  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) im Probenraum erfordert<sup>[2]</sup>. Hinzu kommt, daß niedrigsiedende Verbindungen bei den Temperaturen, die zum Übergang in die isotrope Schmelze notwendig sind ( $> 120^\circ\text{C}$ ), unter zu hohem Druck gehalten werden müssen. Insbesondere die aus theoretischen Gründen besonders interessanten Spektren einfacher Gase waren wegen dieser Nachteile experimentell noch nicht untersucht worden.

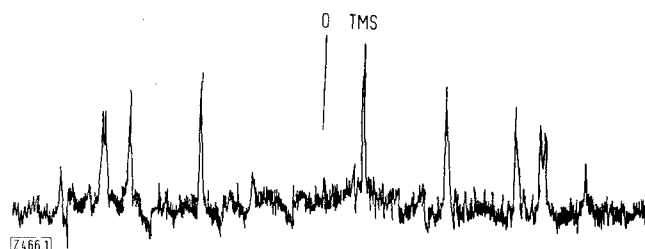
Benutzt man jedoch eutektische Mischungen (siehe Tabelle) kristalliner Flüssigkeiten, so gelingt es, den Schmelzpunkt auf 30 bis  $40^\circ\text{C}$  herabzusetzen. Mit solchen Wirtsubstanzen hergestellte Proben lassen sich in einem normalen Thermostaten äquilibrieren und können dann in einem gewöhnlichen Kernresonanz-Probenkopf bei  $34^\circ\text{C}$  untersucht werden.

Als Komponenten eutektischer Gemische sind geeignet<sup>[3]</sup>:



Bis auf die Schiff'schen Basen (5) und (6) sind alle Verbindungen chemisch relativ indifferent, so daß in ihnen auch reaktive Gase, z.B.  $\text{H}^{13}\text{CN}$ , Äthylen, Acetylen, untersucht werden können.

Mischung 80:20 (Mol.-%)	Fp ( $^\circ\text{C}$ )	Klärpkt. ( $^\circ\text{C}$ )
(1):(2)	41	108
(1):(3)	48	114
(1):(4)	39	91
(1):(5)	29	78
(1):(6)	44	114



Als Beispiel mag das 60 MHz-Spektrum von 20 Mol-% Allen in einer Mischung von 60 Mol-% (1) und 20 Mol-% (2) dienen. (Innerer Standard: TMS). Die höhere Viskosität der Schmelze bei  $34^\circ\text{C}$  macht sich noch nicht störend auf die Linienbreite (bei allen Linien 6 Hz) bemerkbar. Das symmetrische Spektrum enthält fünf Linienpaare (Abstände vom Zentrum: 901, 1414, 1591, 1613, 1922 Hz; TMS bei 276 Hz) und ist folgendermaßen zu interpretieren: Durch die Symmetrie der Punktgruppe  $D_{2d}$  bedingt, treten im Spektrum nur zwei verschiedene Kopplungskonstanten für die direkte Dipol-Dipol-Kopplung auf<sup>[4]</sup>:  $B_{13} = -1414/1,5 = -944$  Hz;  $B_{12} = -1414 + 901/3$  bzw.  $-1922 + 1414/3 = 170$  Hz. Daraus folgt für die Moleküllängsachse ein Ordnungsgrad  $S_{12} = 0,03$  ( $S_{13} = -0,027$ ). Das Vorzeichen ist durch die Verschiebung zu höherer Feldstärke beim Übergang von der isotropen zur nematischen Phase bestimmt. Die indirekte Kopplung zwischen den geminalen Protonen der Methylengruppen verursacht die Aufspaltung der Linien bei 1602 Hz;  $J_{12} = -22/3 = -7,3$  Hz.

Eingegangen am 20. Februar 1967, ergänzt am 14. März 1967 [Z 466]

[\*] Dr. H. Spiesecke und Mlle. J. Bellion-Jourdan  
Europäische Atomgemeinschaft(Euratom)  
Gemeinsames Forschungszentrum, Magnetische Resonanz  
Ispra (Italien)

[1] A. Saupe u. G. Englert, Physic. Rev. Letters 11, 462 (1963).

[2] A. Saupe, Z. Naturforsch. 20a, 572 (1965).

[3] E. Schroeter, Dissertation, Universität Halle, 1927.

[4] G. Englert u. A. Saupe, Z. Naturforsch. 19a, 172 (1964).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Nicotinamid-*N*-oxid, ein biologisches Oxidationsmittel

Von S. Chaykin[\*]

Xanthin-Oxidase aus Schweineleber katalysiert die Reduktion von Nicotinamid-*N*-oxid<sup>[1]</sup>. Reduktionsmittel können reduziertes Nicotin-adenin-dinucleotid (NADH), Hypoxanthin oder Xanthin sein. Da das Enzym auch Reaktionen mit Oxidationsmitteln katalysiert, die nur Elektronenakzeptoren sind, ist angenommen worden, daß das Oxidationsmittel bei der Oxidation des Xanthins immer nur als Elektronenakzeptor wirkt. Wasser sollte der Sauerstoff-Donator sein, wenn ein solcher benötigt wird. Nicotinamid-*N*-oxid wirkt zwar bei der Oxidation des NADH als Elektronenakzeptor, aber es bestand die Möglichkeit, daß es bei der Oxidation von

Hypoxanthin oder Xanthin auch Sauerstoff-Donator ist. Diese Möglichkeit wurde mit  $^{18}\text{O}$ -markierten Oxidationsmitteln geprüft.

Wird Xanthin in einer Atmosphäre von  $^{18}\text{O}_2$  zu Harnsäure oxidiert, so enthält diese kein  $^{18}\text{O}$ . Führt man die Oxidation dagegen in  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  unter  $^{16}\text{O}_2$  aus, so tritt das  $^{18}\text{O}$  in der Harnsäure auf. Bei Verwendung von  $^{18}\text{O}$ -Nicotinamid-*N*-oxid wird der Sauerstoff direkt auf das Xanthin übertragen, man findet bis zu 0,67 g-Atom  $^{18}\text{O}$  pro mol Harnsäure. In geringerem Maß wirkt das *N*-Oxid auch als Elektronenakzeptor: Nach der Oxidation mit unmarkiertem *N*-Oxid in Gegenwart von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  findet man 0,18 g-Atom  $^{18}\text{O}$  pro mol Harnsäure.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Xanthin-Oxidase aus Milch und Leber erhalten. Falls die Eigenschaften des Nicotinamid-*N*-oxids typisch für heterocyclische *N*-Oxide im allgemeinen sind, so hätte man in diesen Verbindungen biologische Oxidationsmittel, und es sollte geprüft werden, ob sie nicht auch als elektrophile Hydroxylierungsmittel wirken können.

[GDCh-Ortsverband Südbaden-Württemberg,  
am 11. November 1966 in Freiburg]

[VB 49]

[\*] Prof. Dr. S. Chaykin

z. Zt. Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] K. N. Murray u. S. Chaykin, J. biol. Chemistry 241, 3468 (1966).