

Das ^{19}F -NMR-Spektrum enthält ein Signal bei $\delta = -54,2$ ppm gegen CCl_3F als äußeren Standard. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion bei $m/e = 179$ die Bruchstücke FSO_2NCCl (144), SO_2F (83), SF (51), SO (48).

Eingegangen am 26. Juli 1967 [Z 585]

[*] Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. U. Biermann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

[1] V. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – IV. Mitteilung: *H. W. Roesky*, Angew. Chem. 79, 724 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[2] Den Farbwerken Hoechst danken wir für Sulfonylchlorid-isocyanat.

Adsorption von N_2 an Eisen

Von R. Brill, E.-L. Richter und E. Ruch [*]

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur NH_3 -Synthese mit Eisen-Katalysatoren wurde die Adsorption von Stickstoff an Eisenspitzen mit dem Feldelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 1a zeigt eine saubere Spitze, wie sie durch Feldverdampfung der Oberflächenatome in Gegenwart von Wasserstoff erhalten wird. Der die Spitze bildende Ein-Kristall ist so orientiert, daß die Längsachse der Spitze senkrecht auf 110 steht. Abbildung 1b zeigt die Veränderung der Spitze durch physikalische Adsorption von N_2 bei 76 °K. Abbildung 1c wurde erhalten, nachdem die Spitze mit dem physikalisch adsorbierten N_2 im feldlosen Zustand etwa 3 sec auf ca. 400 °C erhitzt worden war. Man sieht, daß die wesentliche Änderung gegenüber Abb. 1a und b im Hervertreten der 111-Flächen als schwarze Flecken besteht. Hier ist also die Elektronenaustrittsarbeit wesentlich erhöht. Ferner sind die 111-Flächen ungewöhnlich groß. (Veränderungen sind auch an den 100-Polen und in einer kreisförmigen Zone um diese herum zu sehen. Diese kreisförmige Zone besteht wahrscheinlich aus einer Reihe von Treppenstufen.)

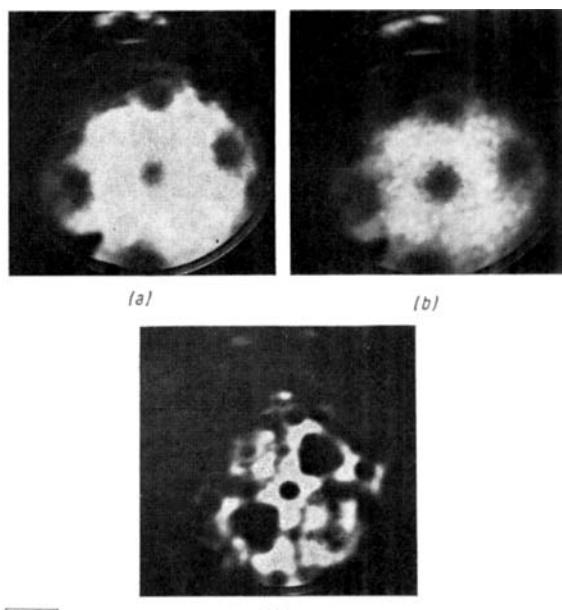


Abb. 1. Feldelektronenmikroskopische Aufnahmen (a) einer sauberen Eisenspitze (die Längsachse der Spitze steht senkrecht auf der Fläche 110), (b) der gleichen Spitze nach Adsorption von N_2 bei 76 °K, (c) nach Adsorption von N_2 und ca. 3 sec Erhitzen auf ca. 400 °C.

Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

1. N_2 ist vorzugsweise an der 111-Fläche des Eisens chemisorbiert.
2. Die Elektronenaustrittsarbeit wird durch die Adsorption von N_2 erhöht.

3. Durch Adsorption von N_2 wird die Oberflächenenergie von 111 vermindert. Als Folge davon wächst diese Nicht-Gleichgewichtsfläche.

Diese Folgerungen können aus einem theoretischen Modell^[11] verstanden werden, das die Eigenschaften eines möglichen Bindungspartners für das Stickstoffmolekül beschreibt. Danach sollte der Partner die Fähigkeit besitzen, die vier π -Elektronen des N_2 -Moleküls aufzunehmen, ohne deren Bindungsfunktion zwischen den Stickstoff-Atomen entscheidend zu beeinträchtigen. Er sollte also leere Elektronenbahnenfunktionen niedriger Energie besitzen, die bezüglich einer mindestens dreizähligen Achse das Transformationsverhalten $e^{i\varphi}$ und $e^{-i\varphi}$ zeigen und mit den Bahnfunktionen der vier π -Elektronen eines entlang dieser Achse orientierten N_2 -Moleküls ausreichend überlappen, ohne daß wesentliche Abstoßung mit den übrigen Elektronen des Stickstoffs die Bindung in Frage stellt.

Im Falle des Eisens, dessen Atome im Kristall von acht nächsten Nachbarn auf den Ecken eines umschriebenen Würfels umgeben sind, bietet sich die 111-Ebene als aktive Oberfläche für eine Bindung des Stickstoff-Moleküls mit der Achse senkrecht zu dieser Ebene an. Da die Eisen-Atome der 111-Fläche auf den Gitterpunkten eines hexagonalen zweidimensionalen Flächengitters sitzen, deren Abstand das $2\sqrt{2/3}$ -fache des Abstandes nächster Nachbarn im Kristall beträgt, umranden die Eisen-Atome der Oberfläche Vertiefungen in dieser Oberfläche von trigonaler Symmetrie. Es darf angenommen werden, daß die Oberflächen-Atome unbesetzte Atombahnfunktionen zur Verfügung stellen, die zur Konstruktion von Bahnfunktionen mit π -Charakter bezüglich der trigonalen Lochachsen gemäß den obigen Forderungen benutzt werden können. Auf diese Weise kann eine Adsorption von Stickstoff-Molekülen an den Vertiefungen in der 111-Oberfläche erklärt werden. Da die angenommene Bindung die N_2 - π -Bindungen des Stickstoff-Moleküls schwächt, könnte hierin der einleitende Schritt für die Katalyse der NH_3 -Synthese bestehen.

Eingegangen am 27. Juli 1967 [Z 586]

[*] Prof. Dr. R. Brill und E.-L. Richter
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33 (Dahlem), Faradayweg 4–6
Prof. Dr. E. Ruch
Institut für Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin, Holbeinstr. 48

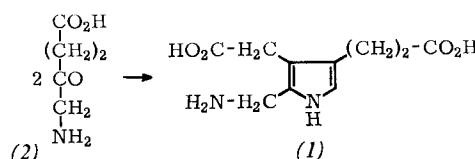
[1] E. Ruch: Zehn Jahre Fonds d. Chem. Industrie. Verlag: Verband der Chemischen Industrie e. V., Fond der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960, S. 163.

Gewinnung von Porphobilinogen aus δ -Aminolaevulinsäure mit *Propionibacterium shermanii*

Von G. Bezzold, G. Müller und O. Müller [*]

Porphobilinogen (1) ist präparativ nur schwer zugänglich^[1]. Es kann aus dem Harn von Patienten, die an akuter Porphyrie erkrankt sind, oder aus Urin von Kaninchen, denen Sedormid oder andere Porphyrie induzierende Verbindungen verabreicht worden sind, isoliert werden^[1]. Eine weitere Methode zur Gewinnung von Porphobilinogen besteht in der enzymatischen Umwandlung von δ -Aminolaevulinsäure (2) mit δ -Aminolaevulinsäure-Dehydratase^[1, 2].

Wir haben gefunden, daß sich Porphobilinogen (1) aus δ -Aminolaevulinsäure (2) gärungchemisch mit *P. shermanii* gewinnen läßt. Porphobilinogen wird an das Kulturmedium abgegeben. Die Porphobilinogen-Bildung gelingt auch mit ruhenden Zellen. Das bietet den Vorteil, daß die schwierige



Isolierung aus dem Nährmedium entfällt. Die Bakterien können mehrmals verwendet werden. Erst ab der dritten Inkubation tritt eine geringe Ausbeute-Minderung ein.

Bei der Einwirkung von *P. shermanii* auf δ-Aminolaevisäure wird nicht nur Porphobilinogen an das Medium abgegeben. Wir prüfen, ob die weiteren Verbindungen [3] Zwischenprodukte der Porphyrinbildung oder der Biosynthese des Corrin-Ringes sind.

Arbeitsvorschrift:

Man läßt einen kobaltsfreien Ansatz (4 Liter) von *P. shermanii* unter bereits beschriebenen Bedingungen [4] drei Tage wachsen. Die durch Zentrifugieren gewonnene Bakterienfeuchtmasse (ca. 100 g) wird mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan/HCl-Puffer (pH = 8,2) [5] gewaschen und in 1500 ml des Puffers suspendiert. Nach Zusetzen einer Lösung von 820 mg δ-Aminolaevisäure-hydrochlorid in 100 ml Wasser, deren pH-Wert mit NaOH auf 7 eingestellt worden war, inkubiert man 1 Std. bei 70 °C unter Röhren und Durchleiten von Stickstoff. Die durch Zentrifugieren von den Bakterien befreite Lösung wird mit verdünnter Salzsäure auf pH = 7,2 eingestellt und auf eine Säule (10 cm Länge, 4,5 cm Durchmesser) aus DEAE-Cellulose (DEAE-Sephadex A-25) gegeben, deren Chlorid-Form mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan/HCl-Puffer (pH = 7,2) so lange gewaschen worden war, bis das Eluat pH = 7,2 hatte. Man eluiert mit Puffer, bis kein Porphobilinogen mehr von der Säule kommt, engt im Vakuum auf ca. 1800 ml ein, stellt mit verdünnter Salzsäure auf pH = 4 ein und fällt mit 20-proz. Quecksilber(II)-acetat-Lösung. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 1-proz. Quecksilber(II)-acetat-Lösung gewaschen und in ca. 3 ml Wasser suspendiert. Zur Zersetzung der Quecksilberverbindung leitet man H₂S in die Suspension ein. Man zentrifugiert ab, leitet zur Vertreibung von H₂S Stickstoff durch die Lösung und stellt mit verdünntem Ammoniak auf pH = 4 ein, wobei sich Porphobilinogen als Rohprodukt abscheidet [6]. Nach 12 Stunden im Kühlschrank wird abzentrifugiert. Im Zentrifugenbecher fügt man die zur Auflösung des Porphobilinogen eben erforderliche Menge 0,5 N Ammoniak hinzu, zentrifugiert vom nicht Gelösten ab, stellt zur Fällung des Porphobilinogen mit Eisessig vorsichtig auf pH = 4 ein und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Die Kristalle werden abgesaugt, mit eiskalter verdünnter Essigsäure (pH = 4) und gleich anschließend mit wenig kaltem Aceton gewaschen. Man trocknet im Vakuumexsiccator über P₂O₅. Ausbeute: 73 mg Porphobilinogen (12 %).

Eingegangen am 1. August 1967 [Z 588]

[*] Dipl.-Chem. G. Bezold, Dr. G. Müller und Dr. O. Müller Isotopenlaboratorium der Abteilung für Chemie, Geologie und Biologie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14–16

[1] Literaturzusammenstellung: J. E. Falk: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1964.

[2] W. Walerych, Acta Biochim. Polon. 10, 243 (1963).

[3] Die Identifizierung der Substanzen befindet sich ebenfalls in Arbeit.

[4] K. Bernhauer, E. Becher u. G. Wilharm, Arch. Biochem. 83, 248 (1959).

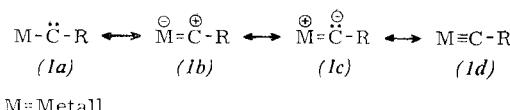
[5] Biochemisches Taschenbuch. 2. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg 1964, 2. Teil, S. 99.

[6] G. H. Cookson u. C. Rimington, Biochem. J. 57, 476 (1954).

Triphenylstannylyl- und Trimethylsilyl-äthoxycarbonyl-carben aus Triphenylstannylyl- bzw. Trimethylsilyl-diazoessigsäureäthylester

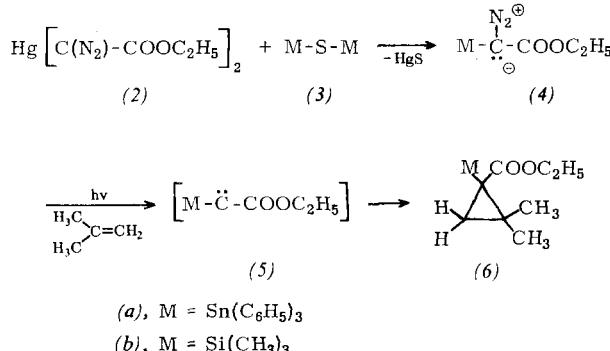
Von U. Schöllkopf und N. Rieber [*]

Für metallsubstituierte Carbene sind ungewöhnliche Eigenschaften zu erwarten, weil das Metallatom mit seinen leeren und/oder gefüllten Elektronenbahnen mit den gefüllten und/oder leeren Orbitalen des Carbenkohlenstoffs in Wechselwirkung treten kann [mesomere Grenzstrukturen (1a) bis (1d)].



Als erste metallsubstituierte Carbene konnten wir Triphenylstannylyl- und Trimethylsilyl-äthoxycarbonyl-carben (5) darstellen, indem wir Triphenylstannylyl- bzw. Trimethylsilyldiazoessigsäureäthylester (4) [$\nu(\text{N}_2) = 2080 \text{ cm}^{-1}$ für (4a), 2090 cm^{-1} für (4b), $\nu(\text{CO}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$ für (4a), 1685 cm^{-1} für (4b)] in Isobuten bis zur Entfärbung der Lösung photolysierten [1]. Dabei entstanden mit 35 bzw. 49 % Ausbeute 1-Triphenylstannylyl- bzw. 1-Trimethylsilyl-1-äthoxycarbonyl-2,2-dimethylcyclopropan (6) [$\nu(\text{CO}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$ für (6a), 1715 cm^{-1} für (6b); NMR: AB-Spektrum der Cyclopropylprotonen; $\tau = 8,7$ (CCl₄), J_{AB} = 4,5 Hz für (6a), $\tau = 9,0$ (C₆D₆), J_{AB} = 4 Hz für (6b)]. Die Addukte (6) wurden durch Chromatographie über Kieselgel (eluiert mit Petroläther/Äther = 5:1) isoliert.

Die Ausgangsstoffe (4a) und (4b) gewannen wir mit 95 bzw. 75 % Ausbeute durch 5- bzw. 3-stündiges Erhitzen von Quecksilber-bis-diazoessigsäure-äthylester (2) [2] in Benzol (80 °C) mit etwas mehr als einem Äquivalent Bis-triphenylstannylyl- bzw. Bis-trimethylsilyl-sulfid (3a) bzw. (3b). Zur Isolierung wurde filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer (30 °C/12 Torr) vom Benzol befreit.



Eingegangen am 1. August 1967 [Z 589]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. N. Rieber
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Bedingungen: -7 °C, Hanovia Hg-Hochdrucklampe 450 Watt, Pyrexfilter: bei (4a) 0,0025 M, 3 Std.; bei (4b) 0,003 M, 8 Std.

[2] Vgl. F. Gerhart, U. Schöllkopf u. H. Schumacher, Angew. Chem. 79, 50 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 74 (1967).

Thermophile und mesophile Aminopeptidasen aus *Bacillus stearothermophilus* [1]

Von H. Zuber und G. Roncaro [*]

Aus mehreren Stämmen von *Bacillus stearothermophilus* [2] konnten wir drei Aminopeptidasen isolieren, die sich in Molekulargewicht, Thermostabilität und Substratspezifität unterscheiden. Aminopeptidase I (AP I) ist thermostabil und wird daher als thermophiles Enzym bezeichnet. Die Aminopeptidasen II und III (AP II und AP III) sind mesophile Enzyme und thermostabil. Alle drei Enzyme sind Metallenzyme. In der nativen Form dürften sie als Co²⁺- oder Mn²⁺-Enzyme vorliegen, da Co²⁺ und Mn²⁺ nach Inaktivierung der Enzyme mit EDTA am besten reaktivieren (Co²⁺ = Mn²⁺ > Mg²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺). Ca²⁺, Zn²⁺ und Fe²⁺ aktivieren nicht, sondern hemmen in Konzentrationen von 0,001 bis 0,05 M. Das pH-Optimum aller drei Enzyme liegt bei pH = 7,5 bis 9. Die Substratspezifität (Tabelle 2) ist zum Teil stark verschieden von der Spezifität der Leucinaminopeptidase (LAP) [3] aus Schweineintestinen.