

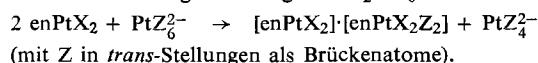
- a) Z als Brückenatom, X als Seitenatome;
 b) X als Brückenatom und als Seitenatome an Pt(1), Z als Seitenatome an Pt(2);
 c) X als Brückenatom, X und Z als Seitenatome an Pt(1) wie auch an Pt(2).

Isomere des Typs a) und b) lassen sich zunächst IR-spektroskopisch dadurch unterscheiden, daß die Pt-X- und die Pt-Z-Valenzschwingungen verschiedene Frequenzen haben, wenn X (bzw. Z) als Brücke oder in der Seite eingebaut werden. So hat z.B. das Isomere a) $\nu(\text{Pt-Cl}) = 325$, $\nu(\text{Pt-Br}) = 227 \text{ cm}^{-1}$; das Isomere b) $\nu(\text{PtBr}_2(\text{Cl}))$ hat $\nu(\text{Pt-Cl}) = 341$ und 321 , $\nu(\text{Pt-Br}) = 230 \text{ cm}^{-1}$.

Isomere vom Typ a) mit verschiedenen Brücken- und gleichen Seitenatomen, z.B. $\text{enPtBr}_2(\text{Cl})$, $\text{enPtBr}_2(\text{Br})$ und $\text{enPtBr}_2(\text{J})$ haben praktisch gleiche Werte für b und c, während der Kettenabstand a variiert. Dieser ist aber nicht konstant für ein bestimmtes Brückenatom, sondern hängt von den Seitenatomen ab: für $\text{enPtCl}_2(\text{Cl})$ und $\text{enPtBr}_2(\text{Cl})$ ist $a = 5,52$ bzw. $5,64 \text{ \AA}$; für $\text{enPtCl}_2(\text{Br})$ und $\text{enPtBr}_2(\text{Br})$ ist $a = 5,58$ bzw. $5,66 \text{ \AA}$.

Die isomeren Verbindungen des Typs a) und b) wurden wie folgt erhalten:

a) enPtX_2 , gelöst in Dimethylformamid, wird mit einer stark verdünnten wäßrigen Lösung von K_2PtZ_6 versetzt.



b) $\text{enPtX}_2 + \text{enPtZ}_4 \rightarrow [\text{enPtX}_2]_2[\text{enPtZ}_4]$.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Krogmann
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

Bestimmung einiger Anregungsfunktionen für Deuteronenreaktionen mit ^{141}Pr

Von J. Lange (Vortr.) und H. Münzel[*]

Die Anregungsfunktionen der (d,3n)-, (d,2n)- und (d,p)-Reaktionen für das Targetnuklid ^{141}Pr wurden im Energiebereich bis 50 MeV gemessen. Die Proben wurden im Innenstrahl des Karlsruher Isochronenzyklotrons bestrahlt. Zur Deuteronenflußbestimmung diente ein Aluminium-Monitor, der abweichend von der gebräuchlichen Arbeitstechnik in homogener Mischung mit der Targetsubstanz (chemische Verbindung) vorlag. Der Verlauf der untersuchten Anregungsfunktionen wird unter Berücksichtigung der möglichen Reaktionsmechanismen qualitativ gedeutet.

Bei diesen Untersuchungen wurden die Halbwertszeiten der Nuklide ^{140}Nd , ^{141}Nd und ^{142}Pr neu bestimmt. Es ergaben sich Werte von $3,37 \pm 0,02 \text{ d}$, $2,60 \pm 0,12 \text{ h}$ bzw. $19,09 \pm 0,07 \text{ h}$. Außerdem wurde ein isomerer Zustand des ^{139}Nd mit einer Halbwertszeit von 29,7 min entdeckt.

[*] Dr. J. Lange und Dr. H. Münzel
 Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
 75 Karlsruhe

Isolierung und Eigenschaften einer kristallisierten β -Glucosidase aus *Aspergillus wentii*

Von G. Legler[*]

Durch Ammoniumsulfatfällung und Säulenchromatographie an CM- und DEAE-Cellulose wurde aus *Aspergillus wentii* eine der sechs nachgewiesenen β -Glucosidasen in elektro-phoretisch einheitlicher, kristallisierter Form isoliert. Das durch Gelfiltration ermittelte Molekulargewicht betrug 165000–170000. Das Enzym ist in Wasser bei pH = 4,0 sehr wenig löslich (ca. 0,2 mg/ml), gut löslich dagegen bei pH > 4,5 und in Gegenwart von Neutralsalzen. Die thermische Stabilität im schwach sauren Bereich ist relativ groß; in

Glycin/HCl (pH = 3,5) beträgt die Halbwertszeit der Inaktivierung bei 66,5 °C 90 min.

Das Enzym ist spezifisch für β -D-Glucopyranoside, wobei aliphatische Glucoside etwas schwächer vom Enzym gebunden und auch etwas langsamer hydrolysiert werden als aromatische. Eine Ausnahme bildet Cellobiose, die sehr schnell gespalten wird. Die Spaltungsgeschwindigkeit von Phenyl- β -D-6-desoxyglucopyranosid betrug $1/10$ und die von *p*-Nitrophenyl- β -D-xylopyranosid $1/200$ des Wertes für die entsprechenden Glucoside.

Die pH-Abhängigkeit der Hydrolyse zeigt einen sigmoiden Verlauf, der sich durch die Beteiligung einer als Säure dissoziierenden Gruppe mit $\text{pK}_s = 5,4$ beschreiben läßt, die in protonierter Form wirksam ist. Mit *p*-Nitrophenyl- und in geringerem Umfang mit Phenyl- β -D-glucopyranosid wird starke Substrathemmung beobachtet. *p*-Nitrophenyl- β -D-thioglucosid und D-Gluconsäure- δ -lacton wirken als kompetitive Inhibitoren mit $K_i = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Durch 10^{-4} M Conduirit-B-epoxid wird das Enzym rasch und irreversibel inaktiviert ($t_{1/2} = 22 \text{ min}$ bei 25 °C und pH = 3,5), wobei die Geschwindigkeit der Inaktivierung durch kompetitive Inhibitoren stark herabgesetzt wird. Schwermetallsalze und *N*-Äthylmaleinimid beeinflussen die Enzymaktivität nicht.

[*] Dr. G. Legler
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

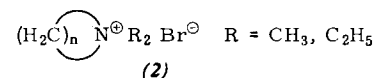
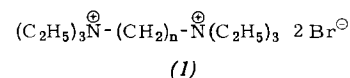
Kernquadrupol-Wechselwirkung und Molekülstruktur

Von J. M. Lehn[*]

Die ^1H - und ^{14}N -Kernresonanzspektren stickstoffhaltiger Substanzen hängen vom Feldgradienten und von den molekularen Bewegungen ab. Je stärker die Kernquadrupol-Wechselwirkung (e^2qQ/h) und je länger die Korrelationszeit τ_K der molekularen Bewegungen ist, desto kleiner ist die Quadrupolrelaxationszeit T_q des ^{14}N -Kerns. Sind die ^1H - und ^{14}N -Kerne durch Spin-Spin-Wechselwirkung gekoppelt, so wird die ^1H -Linienform von T_q abhängig. Bei langen T_q beobachtet man ein Triplett (^{14}N hat einen Spin $I = 1$), bei kurzen T_q ein Singulett; dazwischen liegen verbreiterte Linien vor. T_q kann aus der Form der ^1H -Linie und aus der Linienbreite der ^{14}N -Resonanzen berechnet werden.

Kleine und lokalsymmetrische (am Ort des ^{14}N -Kernes) Moleküle haben lange Quadrupolrelaxationszeiten T_q . Elektronenstruktur, Symmetrie und Korrelationszeit eines Moleküls beeinflussen diesen Wert.

Bei großem n in den Substanzen (1) [1] und (2) [2] ist die elektrische Symmetrie am ^{14}N groß, und T_q ist lang (^1H -Triplett; schmale ^{14}N -Linie); ist n klein, wird der Feldgradient größer und T_q kürzer (^1H -Singulett; breite ^{14}N -Resonanz).



Die ^1H - und ^{14}N -Spektren bestätigen diese Voraussagen. Die Korrelationszeiten τ_K sind temperaturabhängig.

Die breite Linie, die man für das Proton an C-2 oder C-3 in stickstoffhaltigen Heterocyclen (Pyridin, Thiazol, Isothiazol, Oxazol, Isoxazol usw.) beobachtet, kann man dem unvollständigen Auslöschen einer ^{14}N - ^1H -Kopplung zuschreiben.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. M. Lehn
 Institut de Chimie, Université de Strasbourg
 Strasbourg, 1 rue Blaise Pascal (Frankreich)

[1] J. M. Lehn u. M. Franck-Neumann, J. chem. Physics 43, 1421 (1965).

[2] J. P. Kintzinger u. J. M. Lehn, unveröffentlichte Ergebnisse.