

von *o*-**(4)**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ (fl. SO_2 , -40°C) ist das NCH_3 -Signal aufgespalten ($\tau = 2,77$ und $3,01$). – Die Verbindungen **(4)** und **(7)** zeigen im festen Zustand meist starke Fluoreszenz.

Bei der Einwirkung von K-tert.-Butylat auf *o*-**(3)**, $R = \text{C}_6\text{H}_5$, in Dimethylformamid entsteht eine tiefblaue Lösung. Das offensichtlich gebildete *o*-Chinonmethidimin ließ sich nicht isolieren, jedoch durch die Cycloaddition von Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat nachweisen.

Eingegangen am 14. September und 11. November 1967 [Z 640]

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. H.-D. Lehmann
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

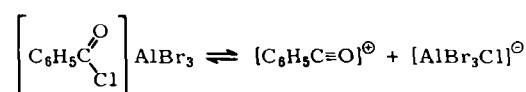
- [1] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).
- [2] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).
- [3] A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 597 (1904).
- [4] H. Herlinger, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 378 (1964); G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965); R. K. Smalley u. H. Suschitzky, Tetrahedron Letters 1966, 3465; E. M. Burgess u. L. McCullagh, J. Amer. chem. Soc. 88, 1580 (1966).
- [5] E. M. Burgess u. G. Milne, Tetrahedron Letters 1966, 93.

IR-Spektroskopischer Nachweis des Benzoylium-Kations

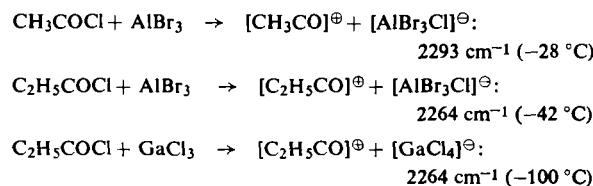
Von H.-H. Perkampus und W. Weiß[*]

In den letzten Jahren wurden mehrfach Komplexe zwischen Säurehalogeniden und Lewissäuren IR-spektroskopisch untersucht^[1–3, 5], in denen eine neue Bande um 2300 cm^{-1} einem Oxocarbonium-Ion zugeordnet wurde. Wiederholt wurde versucht, eine entsprechende Bande für den Komplex Benzoylhalogenid/Lewissäure nachzuweisen^[2–4]. Ionische Komplexe erhielt man nur aus Benzoylfluorid und SbF_5 oder AsF_5 ^[3] und bei der Umsetzung von Methylbenzoylchloriden mit Lewissäuren^[2, 5]. Greenwood und Wade^[6] hatten aus Leitfähigkeitsmessungen für den Komplex Benzoylchlorid/ GaCl_3 im flüssigen Zustand auf eine ionische Struktur $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ geschlossen, und Oulevey^[7] beschrieb eine Austauschreaktion mit radioaktivem Chlor zwischen AlCl_3 und Benzoylchlorid, aus der er ableitete, daß der Komplex teilweise in ionischer Form vorliegt.

Eigene Messungen wurden in einer früher beschriebenen^[8] Küvette durchgeführt, in der die Substanzen direkt als Festkörper oder Flüssigkeitsfilme gemessen werden können. Benzoylchlorid und AlBr_3 wurden bei -196°C in die Küvette gebracht, und unter vorsichtigem Erwärmen wurde der Bereich von 2350 bis 2100 cm^{-1} registriert. Der Substanzfilm begann bei etwa 0°C zu schmelzen, und im Spektrum zeigte sich ab $+7^\circ\text{C}$ eine scharfe Bande geringer Intensität bei 2209 cm^{-1} . Die Intensität dieser Bande nahm mit steigender Temperatur zu und erreichte zwischen 40 und 50°C ihren Maximalwert. Nach dem Abkühlen war die Bande verschwunden, trat jedoch bei erneuter Temperatursteigerung wieder auf. Damit ist bewiesen, daß auch im System Benzoylchlorid/ AlBr_3 ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen koordinativem und ionischem Komplex vorliegt.



In folgenden Festkörpersystemen wurden ebenfalls Kationenbanden gemessen (in Klammern sind die Temperaturen angegeben, bis zu denen erwärmt wurde. Anschließend wurde wieder eingefroren):



Eingegangen am 19. Oktober 1967 [Z 655]

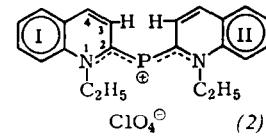
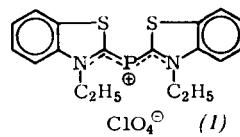
[*] Prof. Dr. H.-H. Perkampus und Dipl.-Chem. W. Weiß
Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für
Organische Chemie der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

- [1] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 722 (1957); G. A. Olah, St. J. Kuhn, W. S. Tolegyesi u. E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 84, 2733 (1962); G. Oulevey u. B. P. Susz, Helv. chim. Acta 48, 630, 1963 (1965); H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 496 (1964); G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. chem. Soc. 88, 4442 (1966).
- [2] B. P. Susz u. D. Cassimatis, Helv. chim. Acta 44, 395 (1961).
- [3] D. Cook in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, London 1964. Bd. I, S. 790ff.
- [4] J. Cooke, B. P. Susz u. C. Herschmann, Helv. chim. Acta 37, 1280 (1954).
- [5] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 971 (1957).
- [6] N. N. Greenwood u. K. Wade, J. chem. Soc. (London) 1956, 1527.
- [7] G. Oulevey u. B. P. Susz, Helv. chim. Acta 47, 1828 (1964).
- [8] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).

Kristallstruktur des Bis(1-äthyl-2-chinolyl)-phosphamethincyanin-perchlorates

Von I. Kawada und R. Allmann[*]

Vor einiger Zeit wurde die Struktur des 1-Äthyl-2-(1-äthylbenzothiazolin-2-ylidenphosphino)benzothiazolium-perchlorates (**1**) aufgeklärt^[1], wobei sich die Beteiligung des zweibindigen Phosphors am π -Elektronensystem des Cyaninsystems ergab. Beim Ersatz von Benzthiazol durch Chinolin sollte aus sterischen Gründen (zu enge Nachbarschaft der H-Atome an C-3) die Bildung eines ebenen Cyaninkations (**2**) unmöglich werden. Tatsächlich konnte dies durch die Strukturuntersuchung von 1-Äthyl-2-(1-äthyl-1,2-dihydrochinolin-2-ylidenphosphino)chinolinium-perchlorat^[2] (**2**) bestätigt werden.



Wie die Abbildung zeigt, sind die beiden Chinolin-ebenen I und II um 40° bzw. 24° um die C-P-Bindungen aus der Cyaninebene herausgedreht. Die Normalen der Ebenen I und II schließen einen Winkel von 60° ein. Dadurch wird die Resonanz im Cyaninkation erschwert, was sich in einer deutlichen Aufweitung der C-P-Bindungen äußert: $1,81$ und $1,77 \text{ \AA}$ verglichen mit $1,76 \text{ \AA}$ in (**1**) (aber C-P = $1,83 \text{ \AA}$ im Triphenylphosphin).

Die leichte Asymmetrie von (**2**) im Kristall spricht für eine teilweise Verschiebung der positiven Ladung auf die Seite I des Cyaninkations. Außer den Unterschieden in den Verdrillungswinkeln und in den C-P-Längen spricht dafür auch der kürzere Abstand des Halbmoleküls I zum Perchloratanion: die einzigen intermolekularen Atomabstände unterhalb $3,4 \text{ \AA}$ sind N_I...O mit $3,20 \text{ \AA}$ und C-2_I...O mit $3,26 \text{ \AA}$. Im übrigen sind die Hälften I und II im Rahmen der berechneten Standardabweichungen ($\sigma = 0,01$ – $0,02 \text{ \AA}$ für die Abstände und 1 – 2° für die Winkel) gleich. Daher sind in der

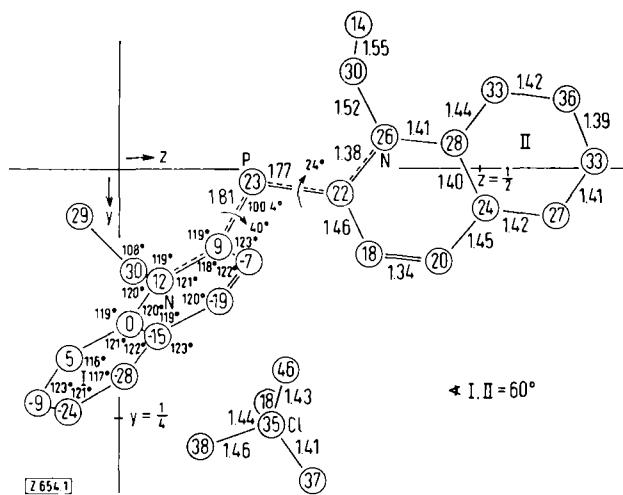


Abb. 1. y,z-Projektion eines Perchlorat-Anions und eines Phospho-cyanin-Kations (2) mit gemittelten Abständen (Å) und Winkeln. In den Kreisen sind die x-Koordinaten in a/100 angegeben.

Abbildung die über die beiden Molekühlhälften gemittelten Abstände und Winkel angegeben. Besonders sei auf die nahezu isolierten Doppelbindungen [(C-3)-(C-4) = 1,34 Å] hingewiesen.

Die kristallographischen Daten von (2) sind:

$a = 7,997 \pm 13 \text{ \AA}$	Raumgruppe P 2 ₁ /c
$b = 19,546 \pm 21 \text{ \AA}$	$D_m (\text{pykn.}) = 1,36 \pm 1 \text{ g cm}^{-3}$
$c = 14,157 \pm 28 \text{ \AA}$	$D_x = 1,34 \text{ g cm}^{-3}$
$\beta = 93,67 \pm 0,16^\circ$	$Z = 4$

Die Strukturbestimmung von (2) stützte sich auf 2560 unabhängige Reflexe (davon 374 unbeobachtete) und wurde auf die gleiche Art wie die Strukturbestimmung von (1) vorgenommen. Mit isotropen individuellen Temperaturfaktoren konnte (unter Ausschluß der H-Atome) ein Zuverlässigkeitswert von $R = 16,3\%$ zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren erreicht werden.

Eingegangen am 20. Oktober 1967 [Z 654]

[*] Dr. I. Kawada und Dr. R. Allmann
Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg, Deutschhausstraße 10

[1] R. Allmann, Angew. Chem. 77, 134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 150 (1965); R. Allmann, Chem. Ber. 99, 1332 (1966).

[2] Die Substanz wurden von K. Dimroth u. P. Hoffmann [3] synthetisiert.

[3] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1325 (1966).

Substratbindung bei der Hefe-Pyruvatdecarboxylase [1]

Von A. Schellenberger und G. Hübner [*]

Um die Funktion der SH-Gruppen in der Hefe-Pyruvatdecarboxylase (PDC; 2-Oxosäure-Carboxylase, 4.1.1.1) zu studieren, haben wir N-(N-Acetyl-4-sulfamoylphenyl)maleimid (ASPM) [2] unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen auf PDC oder Apo-PDC einwirken lassen. Die Inaktivierung des Enzyms in Gegenwart eines großen Überschusses von SH-Reagens ist in beiden Fällen eine Reaktion erster Ordnung.

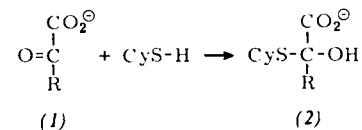
Daß das Enzym durch sein Substrat vor dem Angriff von SH-Reagentien geschützt wird, war bekannt [3]. Die in der

Tabelle aufgeführten Resultate lassen erkennen, daß das Substrat vor der Umsetzung mit dem Coenzym (TPP) an eine SH-Gruppe des Enzyms gebunden wird.

Tab. 1. Halbwertszeiten der Inaktivierung von Apo-PDC und PDC durch ASPM. Puffer: 0,1 M Maleinat, pH = 6,6. Konzentrationen: ASPM = $1,43 \times 10^{-2} \text{ M}$; Pyruvat = $3,43 \times 10^{-2} \text{ M}$; Thiaminpyrophosphat (TPP) = $3,57 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{Mg}^{2+} = 10^{-2} \text{ M}$.

Ansatz	Halbwertszeit (min)
Apo-PDC	2,5
Apo-PDC + TPP	2,5
Apo-PDC + Mg^{2+}	3,0
Apo-PDC + Pyruvat	3,0
PDC	15
PDC + Pyruvat	>120

Es wäre auch möglich, daß durch die Bindung des Substrates an eine andere Gruppe im aktiven Zentrum die an der Wirkung des Enzyms beteiligten SH-Gruppen vor der Umsetzung mit dem relativ großen ASPM-Molekül geschützt werden. Wir untersuchten daher als Modellreaktion die Umsetzung von Pyruvat (1), $\text{R} = \text{CH}_3$, oder Trimethylpyruvat (1), $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, mit Cystein spektroskopisch im Bereich des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei pH = 7,4 und fanden, daß die Extinktion einer Pyruvat-Lösung bei 314 nm nur durch Cystein, nicht aber durch andere Aminosäuren (Glycin, Alanin, Serin), vermindert wird. Dieses Ergebnis spricht für die Bildung eines Semimercaptals (2) zwischen Pyruvat und Cystein.



Das Kalottenmodell zeigt, daß Trimethylpyruvat aus sterischen Gründen kein Halbmercaptal bilden kann. Damit wird verständlich, daß Trimethylpyruvat durch PDC nicht decarboxyliert wird und auch nicht als kompetitiver Inhibitor der PDC-Reaktion wirkt [4].

Apo-PDC reagiert wesentlich schneller mit ASPM als Holo-PDC, wobei weder das Coenzym noch Mg^{2+} -Ionen das Apoenzym vor der Umsetzung mit dem SH-Reagens schützen. Wir schließen daraus in Übereinstimmung mit früheren, aus kinetischen Messungen hervorgegangenen Vorstellungen [5], daß die Bindungsorte für TPP und Mg^{2+} im Apoenzym zunächst freiliegen und relativ weit vom Substratbindungsplatz entfernt sind. Erst bei der Rekombination zum Holoenzym findet eine Umstrukturierung der Proteinkomponente unter Einbeziehung des Cysteins in das aktive Zentrum statt.

Eingegangen am 23. Oktober 1967 [Z 653]

[*] Prof. Dr. A. Schellenberger und Dipl.-Chem. G. Hübner
Institut für Biochemie (Chemische Abteilung)
der Universität
DDR 401 Halle/Saale, Weinbergweg

[1] VII. Mitteilung zur Theorie der Thiaminpyrophosphat-Wirkung. – VI. Mitteilung: A. Schellenberger, I. Heinroth u. G. Hübner, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 506 (1967).

[2] H. Merz, G. Pfleiderer u. Th. Wieland, Biochem. Z. 342, 66 (1965).

[3] A. O. M. Stoppani, A. S. Actis, J. O. Deferrari u. E. L. Gonzales, Nature (London) 170, 842 (1952); Ss. I. Kanopkaite, Biokhimiya (Moskau) 21, 834 (1956).

[4] E. Juni, J. biol. Chemistry 236, 2302 (1961).

[5] A. Schellenberger u. G. Hübner, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 491 (1967).