

Berücksichtigung des Kontaktterms – für J' einen Gang von positiven Werten für die C–H- oder C–C-Bindung bis zu negativen Werten für die C–F- bzw. H–F-Bindung voraus. Die analogen Konstanten der Se- und Te-Verbindungen bestätigen diese Theorie, indem J' für Se–C und Te–C klein und negativ, dagegen für Se–H klein und positiv ist (jeweils bezogen auf die Daten der Verbindungen der 4. Gruppe). In den Hydriden der 4. Hauptgruppe schließlich zeigt die geminale H–H-Kopplungskonstante einen stetigen Gang von -12,4 Hz in CH₄ bis +15,3 Hz in SnH₄, der sich mit einer einfachen MO-Theorie deuten läßt.

An diesen Beispielen kann gezeigt werden, daß sich Größe und absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten prinzipiell immer bestimmen lassen und schon relativ einfache Näherungen eine brauchbare Interpretation dieser Daten geben. Damit wird die Untersuchung der indirekten Kernspinkopplung die Vorstellungen über die Elektronenhülle von Molekülen wesentlich bereichern können.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 19. Januar 1968] [VB 136]

Anomale Reaktionen bei der Alkylierung von Silicium- und Germaniumtetrahalogeniden

Von J. Valade^[*]

Die Alkylierung von Silicium- und Germaniumtetrahalogeniden mit Grignard-Verbindungen eignet sich bekanntlich zur Herstellung der C–Si- bzw. C–Ge-Bindung. Auf anomale Reaktionen (Bildung von H–Si- bzw. H–Ge-Bindungen) wurde vereinzelt hingewiesen. Wir haben an SiHal₄ und GeHal₄ gezeigt, daß solche Reaktionen zur Hauptreaktion werden können.

Bei 160 °C zersetzt sich die Grignard-Verbindung zunächst zum instabilen Magnesiumhydrid, das Verbindungen mit H–Si- oder H–Ge-Bindungen bildet; am Si werden zwei, am Ge wird nur ein Halogenatom durch Wasserstoff ersetzt. Bei 4 °C tritt ebenfalls Halogen-Wasserstoff-Austausch auf, der sich vom Austausch bei der höheren Temperatur unterscheidet.

Im Falle des Siliciums verläuft die Reaktion bei 4 °C über Cl₃SiH zu R₂SiHCl. GeIV geht dagegen erst in GeII über, das zu einer germylierten Grignard-Verbindung, die GeIV enthält, reoxidiert wird. Diese Zwischenstufe kann insbesondere durch Hydrolyse nachgewiesen werden.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 16. Januar 1968] [VB 135]

[*] Prof. Dr. J. Valade

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté des Sciences
Université de Bordeaux
F-33 Talence (Frankreich)

Zur Biochemie vinylätherhaltiger Phosphatide (Plasmalogene)

Von Hildegard Debuch^[*]

Plasmalogene (1-(1-Alkenyl)-2-acyl-sn-glycero-3-phosphoryl-Verbindungen)^[**] kommen vor allem als Cholin- oder (2-Aminoäthyl)ester in fast allen tierischen Zellen und Geweben vor. Durch schonende saure Hydrolyse wird der vinylätherartig gebundene Aldehyd freigesetzt und ein entsprechendes β-Lysophosphatid gebildet, während durch milde alkalische Hydrolyse ein Lysoplasmalogen entsteht. Nach katalytischer

[*] Prof. Dr. H. Debuch

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität
5 Köln-Lindenthal, Joseph-Stelzmann-Straße 52

[**] „sn“ bedeutet „stereospecific numbering“; zur Nomenklatur vgl. IUPAC Information Bull. 30, 21 (1967).

Hydrierung von Plasmalogenen liegt ein „Ätherphosphatid“ vor. (Derartige Verbindungen sind in kleinen Mengen ebenfalls häufig in der Natur aufgefunden worden.)

Plasmalogene sind vor allem Bestandteile des Lipoidgemisches, das man aus den Myelinscheiden des Nervengewebes gewinnt (fast ausschließlich als (2-Aminoäthyl)ester) und der Glycerinphosphatidfraktion aus Herzmuskulatur (der größere Teil ist hier Cholin-Plasmalogen). Bei der Untersuchung der α-ständigen Reste der Glycerinphosphatide, die jeweils von Fettsäuren, Fettaldehyden oder Fettalkoholen stammen, findet man häufig Übereinstimmung in bezug auf Kettenlänge und Sättigungsgrad.

In-vitro-Versuche mit Gewebshomogenaten oder Zellfraktionen aus Gehirn zur Frage der Biosynthese der Plasmalogene verliefen wenig erfolgreich, so daß vor allem in-vivo-Versuche zur Klärung beitragen müssen. Die bisher vorliegenden Ergebnisse lassen noch keine eindeutigen Beweise dafür erkennen, ob die enolätherartige Bindung des Aldehyds in den Plasmalogenen durch Oxidation einer Ätherbindung oder durch Reduktion einer Esterbindung entsteht; mit ¹⁴C markierte Aldehyde sind im Gehirn *in vivo* jedenfalls keine direkten Vorläufer der Plasmalogene.

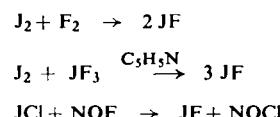
[GDCh-Ortsverband Hamburg,
am 15. Dezember 1967]

[VB 133]

Über Fluoride und perfluororganosubstituierte Verbindungen von J⁺¹ und J⁺³

Von M. Schmeißer^[*]

Jodmonofluorid ist durch Reaktion von Jod mit der stöchiometrischen Menge Fluor, durch Reduktion von Jodtrifluorid mit Jod in Gegenwart von Spuren Pyridin und durch doppelte Umsetzung von Jodchlorid mit Nitrosylfluorid – jeweils bei Temperaturen von -40 bis -50 °C in CCl₃F – als hellgrau gefärbter Festkörper, Zersetzungstemperatur 0 °C, in guten Ausbeuten zugänglich:



Als weitere Derivate des J⁺¹ konnten die Verbindungen [C₅H₅N·J(O₂CR)], R = CF₃, C₆F₅, bei der Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der entsprechenden Perfluorcarbonsäuren in Pyridin/Benzol isoliert werden.

Hellgelbes, festes Jodtrifluorid, Zersetzungspunkt -28 °C, entsteht bei der Umsetzung von Jod mit überschüssigem Fluor bei -45 °C in Gegenwart katalytischer Mengen an JF₃ oder Pyridin und kann mit organischen Stickstoffbasen in Form der 1:1-Addukte stabilisiert werden. Die als Derivate des JF₃ aufzufassenden Verbindungen JF₂Cl, CF₃JF₂, C₆F₅JF₂, JF₂NO₃ bilden sich bei der Tieftemperaturfluorierung von JCl, CF₃J und C₆F₅J, bzw. im Falle des JF₂NO₃ durch Reaktion von JF₂Cl mit Chlornitrat.

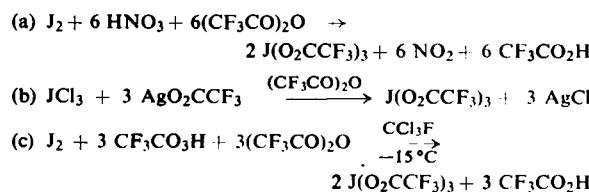
Die kovalent aufgebauten Jodtris(perfluoracrylate)^[1] J(O₂CR)₃, R = CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₆F₅, lassen sich durch Oxidation von Jod mit rauchender Salpetersäure bei Anwesenheit des entsprechenden Perfluorcarbonsäureanhydrids (a), durch Umsetzung von Jodtrichlorid mit Silberperfluoracrylaten (b) und im Falle des Jodtris(trifluoracetats) durch Einwirkung von Peroxotrifluoroessigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid auf elementares Jod (c) in nahezu quantitatit-

[*] Prof. Dr. M. Schmeißer

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] M. Schmeißer, K. Dahmen u. P. Sartori, Chem. Ber. 100, 1633 (1967).

ven Ausbeuten darstellen und durch fraktionierende Vakuumsublimation in reiner Form isolieren:



Bei Anwendung der Methode (c) läßt sich als Zwischenstufe ein odyl trifluoracetat, $\text{JO}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)$, in 95 % Ausbeute abfangen.

Analog zur Darstellung der Jodtris(perfluoracylate) können aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$ nach den Verfahren (a) und (c) die Pentafluorphenyljodbis(perfluoracylate) $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}(\text{O}_2\text{CR})_2$, R = CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_6F_5 , in ebenfalls quantitativer Ausbeute erhalten werden. Umsetzung dieser Verbindungen mit NaHCO_3 führt, ebenso wie die Hydrolyse von $\text{C}_6\text{F}_5\text{JF}_2$, zur Bildung von dimerem Pentafluorjodosobenzol ($\text{C}_6\text{F}_5\text{JO}_2$). Dieses reagiert in Umkehrung der Bildungsgleichung mit Perfluorcarbon säureanhydriden wiederum zu den entsprechenden Pentafluorphenyljodbis(perfluoracylaten).

[GDCh-Ortsverband Frankfurt,
am 11. Januar 1968]

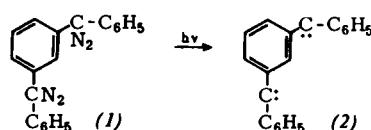
[VB 134]

RUNDSCHEAUF

Die Stereochemie der Elektroreduktion der C–Cl-Bindung untersuchte Barbara Czochralska. Bei der Reduktion von optisch aktiver 2-Chlor-2-phenylpropionsäure zu Hydratropansäure in 96-proz. Äthanol (Quecksilberkathode, $-1,4$ V gegen die Ag/AgCl-Elektrode, $0,2$ M CH_3COOH und $0,1$ M $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ als Leitelektrolyte) wurde ein am asymmetrischen C-Atom invertiertes Produkt in 77–92 % Ausbeute erhalten. Den Ablauf der Reduktion kann man sich daher folgendermaßen vorstellen: Wie bei der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution bildet sich über einen Komplex mit fünfach koordiniertem Kohlenstoff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein Carbanion mit invertierter Konfiguration; dieses wird unter Retention vom Lösungsmittel protoniert. / Chem. Physics Letters 1, 239 (1967) / –Hz. [Rd 801]

„Self Assembly“ des fr-Phagen aus den Untereinheiten des Hüllproteins und der Phagen-RNS konnte T. Hohn beobachten. Die isohedrale Proteinhülle des fr-Phagen ist aus über 180 Protein-Untereinheiten mit einer Sedimentationskonstante von 4 S zusammengesetzt. Da die Form der Hülle nur unter Verzerrung der Flächenanordnung der Untereinheiten möglich ist, sind die Positionen der Untereinheiten nicht äquivalent. Eine Assoziation von Untereinheiten findet in $0,5$ M Tris-Aacetat-Puffer auch in Gegenwart der Phagen-RNS nicht statt. In $0,15$ M Tris-Aacetat-Puffer aggregieren dagegen ca. 80 % des Materials zu Partikeln mit einer Sedimentationskonstante von 70 S , die im Elektronenmikroskop von virulenten Phagen kaum zu unterscheiden sind. (Die Sedimentationskonstante der virulenten Phagen beträgt 79 S .) In Abwesenheit der RNS aggregieren die Untereinheiten nicht, im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Tabakmosaikvirus, bei dem die Hüllprotein-Untereinheiten in äquivalenten Positionen angeordnet sind. Die Ausbeute an virulenten Phagen im self-assembly-Prozeß beträgt freilich nur 10^{-7} bis 10^{-8} . / European J. Biochem. 2, 152 (1967) / –Hö. [Rd 823]

Als Bis-Carben mit Quintett-Grundzustand identifizierte K. Itoh das Photolyseprodukt von 1,3-Bis(α -diazobenzyl)-benzol (1). (1) läßt sich in definierter Orientierung in Benzenophenon-Einkristalle einbauen. Bei der Photolyse dieser Kristalle bei 77°K beobachtet man ein ESR-Spektrum, das einem Molekül der Spinquantenzahl $S = 2$ (Quintett) entspricht. Diese Multiplizität war für den Grundzustand des erwarteten Photolyseprodukts (2) vorausgesagt worden.



Messungen bei tieferen Temperaturen beweisen, daß das beobachtete ESR-Spektrum wirklich dem Grundzustand von (2) zukommt. (2) entsteht höchstwahrscheinlich auch bei der Photolyse von (1) in Flüssigkeiten; das sehr komplizierte ESR-Spektrum kann noch nicht gedeutet werden. / Chem. Physics Letters 1, 235 (1967) / –Hz. [Rd 803]

Eine dreidimensionale Fourier-Synthese des menschlichen Desoxyhämoglobins mit $5,5 \text{ \AA}$ Auflösung haben H. Muirhead, J. M. Cox, L. Mazzarella und M. F. Perutz fertiggestellt. Die Tertiärstruktur der Ketten von menschlichem Desoxyhämoglobin und Pferde-Oxyhämoglobin ist in beiden Molekülen gleich; es bestehen aber merkliche Unterschiede in der Quartärstruktur. Durch eine vorläufige Strukturanalyse des Pferde-Desoxyhämoglobins wurde sichergestellt, daß die Unterschiede zwischen Pferde-Oxy- und menschlichem Desoxyhämoglobin keine Speziesunterschiede sind, sondern die Folge des Sauerstoffeinbaus. Die Änderung der Quartärstruktur bei der Desoxygenierung kann beschrieben werden als gleichsinnige Drehung der Untereinheiten um $9,4^\circ$ (α -Ketten) und $7,4^\circ$ (β -Ketten) um Achsen, die außerhalb des Moleküls etwa über der zweizähligen Symmetriechse in spitzem Winkel zusammenlaufen. Die Folge ist eine Auflockerung der gesamten Struktur, vor allem werden die Abstände zwischen gleichen Ketten größer. Die Wechselwirkungen zwischen den β -Ketten werden überhaupt aufgehoben, weil der Abstand zwischen der β_1 -Aminogruppe und der β_2 -Carboxygruppe von 6 auf 12 \AA zunimmt. Die Gleichheit der Tertiärstrukturen von Pferde-Oxy- und menschlichem Desoxyhämoglobin wird mit anschaulichen Stereobildern belegt. / J. molecular Biol. 28, 117 (1967) / –Hö. [Rd 824]

Methanol wird in *Pseudomonas* durch eine ungewöhnliche Alkohol-Dehydrogenase oxidiert. C. Anthony und L. J. Zartman haben den C_1 -Stoffwechsel des Bakterienstammes untersucht, der auf Methanol als einziger Kohlenstoff- und Energiequelle wachsen kann. Die Alkohol-Dehydrogenase wurde (aus *Pseudomonas* sp. M 27) zehnfach angereichert. Sie erwies sich in der analytischen Ultrazentrifuge ($S_{20, w} = 7,78 \text{ S}$) und bei der Elektrolyse auf Polyacrylamid als rein. Das Molekulargewicht beträgt 146000 (Archibald-Methode). Das Spektrum des Enzyms zeigt Maxima bei 280 und 350 nm . Das Enzym benötigt kein Nicotin-adenin-dinucleotid, es handelt sich auch nicht um ein Flavoprotein. Als primärer Elektronenacceptor im Test wird *N*-Methylphenazonium-methylsulfat benutzt. Bei der Denaturierung wird eine niedermolekulare Substanz mit grüner Fluoreszenz (Fluoreszenzmaximum 460 nm , Erregermaxima 260 und 365 nm) freigesetzt. Bei stufenweiser Denaturierung ist die Menge des freigesetzten Materials dem Aktivitätsverlust proportional.