

reichen Kohlenstoff-Azoverbindungen führten zur Annahme, daß die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums im wesentlichen durch eine zusätzliche d- π^* -Wechselwirkung zwischen unbesetzten Phosphor-3d-Orbitalen und dem N=N- π^* -Zustand bedingt wird^[1].

Zur Aufklärung derartiger d-Orbitaleffekte, mit denen unter dem Schlagwort „p_πd_π“-Anteile viele Eigenschaftsunterschiede zwischen Verbindungen von Elementen der Hauptquantenzahlen n = 2 und n ≥ 3 erklärt werden, verwendeten wir als einfache Modelle R₃Si- und R₃C-substituierte Verbindungen. Mehr als zweihundert Derivate linearer und cyclischer, alternierender und nichtalternierender, isokonjugierter und heteroatomarer π -Elektronensysteme (Polyene, Polyine, Aromaten, Arylather, Ketone, Ketimine) wurden synthetisiert und ihre relativen Energiedifferenzen gemessen^[2]: Grundzustandsänderungen mithilfe der vertikalen Ionisierungspotentiale sowie der Charge-Transfer-Übergänge in geeigneten Donator-Acceptor-Komplexen, Unterschiede in antibindenden Orbitalen mithilfe der Halbstufen-Reduktionspotentiale sowie der ESR-Kopplungskonstanten von Radikal anionen. Die Gesamtdifferenzen sind den Elektronenspektren zu entnehmen.

Die Meßdaten lassen sich mit einer unterschiedlichen induktiven Polarisation + I_{SiR} > I_{CR}, sowie einer zusätzlichen Elektronenrückgabe Si_(d) ↔ C_π interpretieren, wodurch zugleich die Unterschiede bezüglich anderer charakteristischer Moleküleigenschaften wie der Valenz- und Deformations-Schwingungsfrequenzen, der ¹H-NMR-Signale oder der Dipolmomente verständlich werden. Berechnungen nach dem HMO- sowie dem PPP-Verfahren erlauben Korrelationen sowie numerische Reproduktionen der experimentellen Werte. Ob jedoch die in den hierzu verwendeten Si-Parametern simulierte Acceptorfunktion von R₃Si-Gruppen ausschließlich auf Silicium-3d-Orbitale zurückzuführen ist, und welche Bedeutung den zunächst vernachlässigten σ -Zuständen zukommt, sollen weitere Untersuchungen zu diesem zentralen Problem der anorganischen Nichtmetallchemie klären.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 29. Januar 1968]

[VB 138]

[1] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kröner, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965)

[2] Vgl. die vorläufigen Mitteilungen H. Bock et al., Angew. Chem. 79, 932, 933, 934, 1106 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941, 941, 942, 1085 (1967); Chem. Commun. 1967, 1299.

Ternäre Verbindungen als Halbleiter

Von H.-U. Schuster^[*]

Neben binären Verbindungs-Halbleitern mit den Kristallstrukturen der Zinkblende und des Wurtzits ist bereits eine Vielzahl ternärer Verbindungen mit tetraedrischer Struktur (z.B. Chalkopyrit-Typ) als Vertreter dieser Stoffklasse bekannt.

Halbleitereigenschaften sind jedoch bei Verbindungen nicht auf tetraedrische Strukturen beschränkt. Die Halbleiter Mg₂Si, Mg₂Ge und Mg₂Sn kristallisieren im Antifluorit-Gitter. Bei diesen Verbindungen sind nur noch die Mg-Atome tetraedrisch umgeben, Si, Ge und Sn haben die Koordinationszahl 8. Als aufgefüllter Antifluorit-Typ kann schließlich das Gitter des Halbleiters Li₃Bi^[1] angesehen werden, dessen kubisch-flächenzentriertes Wismut-Gitter sowohl in den Tetraederlücken als auch in den – beim Mg₂Si noch freien – Oktaederlücken mit Li-Atomen besetzt ist. Ternäre Verbindungen mit einer modifizierten Li₃Bi-Struktur sind

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Schuster
Institut für anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße

das von Laves dargestellte Li₂MgSn, das nach Mooser und Pearson^[1] Halbleitereigenschaften hat, und eine Reihe von Verbindungen, die im Rahmen unserer Untersuchungen hergestellt wurden:

LiCu ₂ Si hellviolet		
LiCu ₂ Ge hellviolet	Li ₂ CuGe mittelbraun	Li ₂ ZnGe grau
	Li ₂ CuSn dunkelviolet	Li ₂ CdGe grau
LiAg ₂ Sn hellblau	Li ₂ AgSn tiefviolet	Li ₂ HgGe grau
	Li ₂ AuSn orange	

Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen, die u.a. durch Umsetzung der Elemente in Tantaltiegeln unter Argon erhalten wurden, zeigen metallischen Glanz und sind, soweit sie Elemente der Kupfergruppe enthalten, farbig. Ihre Struktur baut sich aus einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle von X-Atomen (X = Si, Ge oder Sn) auf, deren Oktaederlücken stets mit Li, deren Tetraederlücken bei der Zusammensetzung LiM₂X statistisch mit 1b- oder 2b-Atomen (M) und Li besetzt sind.

Bei Messung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur an polykristallinen Proben verhalten sich die schwach diamagnetischen Verbindungen der 1b-Elemente metallisch, die Verbindungen der 2b-Elemente wie Halbleiter. Aus den Absorptionsspektren der Germanide der Zinkgruppe (Maxima zwischen 1080 und 1300 nm) wurden die Anregungsenergien errechnet: $\Delta E = 1,10$ (Li₂ZnGe), 0,99 (Li₂CdGe), 0,93 (Li₂HgGe) eV.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 26. Oktober 1967] [VB 111]

[1] E. Mooser u. W. B. Pearson, J. chem. Physics 26, 893 (1957); zum Zusammenhang zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen vgl. J. Electronics 1956, 629.

Eigenschaften der allosterischen Formen der Hefe-Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase

Von K. Kirschner^[*]

Bei pH = 8,5 und 40 °C wird Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (NAD) an Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (GAPDH) aus Bäckerhefe nach einem kooperativen Mechanismus gebunden; die Sättigungskurve des tetrameren Enzyms verläuft sigmoid. Temperatursprung-Relaxationsmessungen haben gezeigt, daß dieses Verhalten durch Monod's Allosterie-Mechanismus beschrieben werden kann^[1]. Die Isomerisierung der einen allosterischen Form des Enzyms in die andere läuft dabei so langsam ($t_{1/2} = 0,1\text{--}5$ sec) ab, daß mit einer Strömungsapparatur („stopped-flow“) verschiedene Eigenschaften der weniger affinen T-Form untersucht werden können. Nach raschem Mischen von Apo-GAPDH mit NAD beobachtet man anhand des Absorptionsspektrums des Enzym-Coenzym-Komplexes einen Reaktionsablauf in zwei zeitlich weit voneinander getrennten Schritten. Die erste, sehr rasche Phase läßt sich als Bindung des Coenzyms an die im Vorgleichgewicht bevorzugte T-Konformation erklären (4 NAD + T₀ → T₄). In der zweiten, langsamen Phase wandelt sich die instabile Spezies T₄ in die stabile Form R₄ um.

[*] Dr. K. Kirschner
Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

[1] K. Kirschner, M. Eigen, R. Bittman u. B. Voigt, Proc. nat. Acad. Sci. USA 56, 1661 (1966).

Durch die rasche Titration der T-Form mit NAD gelang es, sowohl die Zahl der Bindungsstellen ($n' = 4$) als auch die Dissoziationskonstante K' zu bestimmen; die Werte stimmen befriedigend mit den aus Relaxationsmessungen erhaltenen überein. Mit derselben Technik wurde außerdem das Differenzspektrum der beiden Formen T_4 und R_4 gemessen: T_4 hat eine schwächere Absorptionsbande bei 360 nm. Mit den so erhaltenen Extinktionskoeffizienten von T_4 und R_4 konnte die spektrophotometrische Titrationskurve berechnet werden; die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut.

Ähnliche Experimente zeigen, daß die T-Form trotz Bindung aller Substrate (3-Phospho-glycerinaldehyd, NAD und Arsenat) enzymatisch inaktiv ist. Das Resultat der raschen spektrophotometrischen Titration der SH-Gruppen des Enzyms mit *Ellmans Reagens* (5,5'-Dithio-bis(2-nitrobenzoësäure), DTNB) in Gegenwart und Abwesenheit von NAD unterstützt die rein kinetischen Befunde. Die beiden allosteri-

schen Formen T und R verhalten sich unterschiedlich: in der enzymatisch inaktiven T-Form reagieren die vier identischen SH-Gruppen etwa 80-mal schneller mit DTNB als in der R-Form. Die Geschwindigkeitskonstanten sind in erster Näherung unabhängig von dem Beladungsgrad mit NAD. Die quantitative Auswertung der SH-Titration ermöglichte eine unabhängige Bestimmung der charakteristischen Gleichgewichtskonstanten L_0 und L_4 und die Berechnung der theoretischen R-Funktion^[2]. Die Übereinstimmung von Experiment und Theorie ist befriedigend.

[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 14. Dezember 1967]

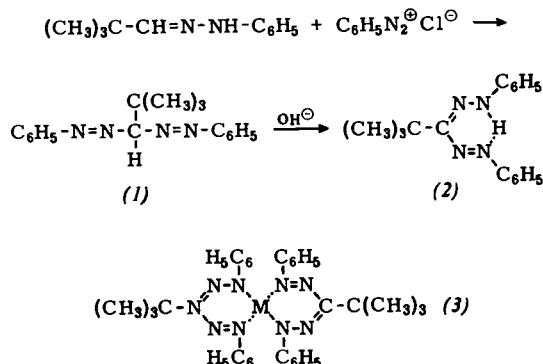
[VB 140]

[2] J. Monod, J. Wyman u. J.-P. Changeux, J. molecular Biol. 12, 88 (1965).

RUNDSCHAU

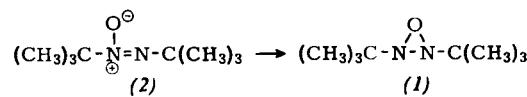
1,1-Bis(benzolazo)2,2-dimethylpropan (1) entsteht bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Dimethylpropionaldehyd-phenylhydrazen in Pyridin/DMF. F. A. Neugebauer und H. Trischmann erhielten (1) anstelle des erwarteten 3-tert.-Butyl-1,5-diphenylformazans (2). Während sich die bekannten Bis(arylazo)methane oberhalb pH = 8 sofort in

methanolischen Lösung von (1) bildet sich schnell Oxalsäure-methylester-*N,N'*-di-tert.-butyl-hydrazid (2). – *N,N'*-Di-tert.-butyl-hydrazin wurde durch Hydrierung (Pd/C) von 2,2'-Azo-isobutan und dieses durch Reaktion von *N,N'*-Di-tert.-butyl-sulfamid mit wäßriger alkalischer Hypochloritlösung dargestellt. / J. org. Chemistry 32, 2360 (1967) / –DK. [Rd 799]



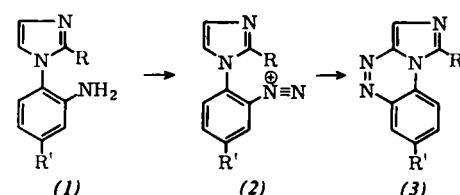
die Formazane umlagern und in Substanz wenig stabil sind, läßt sich (1) im Dunkeln monatelang aufbewahren und aus Pyridin/Wasser umkristallisieren. Erst durch starke Basen (NaOH, NaOR) wird (1) in aprotischen Lösungsmitteln über das Anion in das Formazan (2) umgelagert. Mit Nickel- oder Kobaltacetat bilden (1) und (2) in Methanol den Metallkomplex (3). / Liebigs Ann. Chem. 706, 107 (1967) / –DK. [Rd 794]

Di-tert.-butyloxadiaziridin (1), die erste Verbindung mit einer Azoxy-Gruppe in cyclischer Form, synthetisierten S. S. Hecht und F. D. Greene durch Bestrahlung der offenkettigen Verbindung (2) in Pentan bei 10 °C mit einer Quarzlampe. Es konnte chromatographisch ein Öl isoliert werden, dem die UV-Absorption von (2) fehlt und dem offensichtlich



Konstitution (1) zukommt. Die Verbindung ist thermisch labil und geht quantitativ wieder in (2) über ($t_{1/2}$ bei 20 °C ca. 8 Std. in CCl_4 , 3 Std. in CH_3NO_2). (1) reagiert nicht mit Wasser und ist in saurem Medium mäßig beständig. / J. Amer. chem. Soc. 89, 6761 (1967) / –Ma. [Rd 821]

Eine ungewöhnliche Azokupplungsreaktion in der Imidazolreihe beschreiben A. M. Simonov, L. M. Sitskina und A. F. Pozharskii. Durch Diazotierung von *N*-(*o*-Aminophenyl)-imidazolen (1) dargestellte Salze des *o*-(Imidazol-1-yl)phenyl-diazonium-Ions (2) kuppeln intramolekular in 5-Stellung des Imidazolrings unter Bildung des neuen aromatischen Imidazo[5,1-*c*]-[1,2,4]benzotriazin-Systems (3). Bei besetzter 5-Stellung erfolgt die Kupplung, wenn auch schwieriger, in 2-Stellung. An der Reaktion ist wahrscheinlich der nicht-protonierte Imidazolring beteiligt.



(3): $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{Fp} = 210-211$ °C; $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$, $\text{Fp} = 229-230$ °C; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{OCH}_3$, $\text{Fp} = 251-252$ °C; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Br}$, $\text{Fp} = 242-243$ °C; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{NO}_2$, $\text{Fp} = 194-195$ °C. / Chem. and Ind. 1967, 1454 / –Ma. [Rd 817]

1,2-Diazetidindion wurde erstmals in Form seines Di-tert.-butyl-Derivates (1) von J. C. Stowell dargestellt. Die Umsetzung von *N,N'*-Di-tert.-butyl-hydrazin mit Oxalylchlorid ergab (1) als gelbe Kristalle, $\text{Fp} = 56-57$ °C, $\text{Kp} = 64$ °C/0,2 Torr. (1) läßt sich bei Raumtemperatur unter Stickstoff unbegrenzt lange aufbewahren, wird aber von Luft schnell zerstört. Die IR-Absorption von (1) liegt bei 1813 cm^{-1} (Amid-Carbonyl). Bei Zugabe einer Spur HCl zu einer

