

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-nitrobenzoesäure), 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.

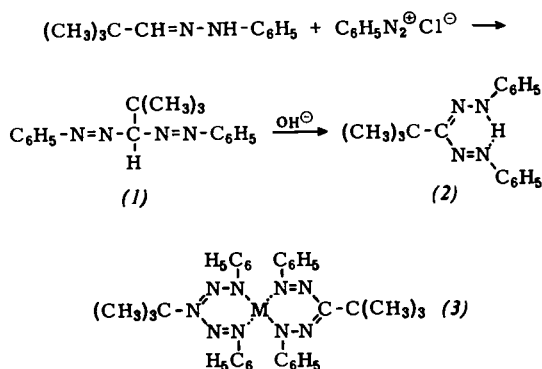
[GDCh-Ortsverband Göttingen,
am 14. Dezember 1967]

[VB 140]

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

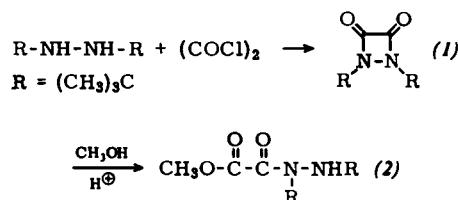
RUNDSCHAU

1,1-Bis(benzolazo)2,2-dimethylpropan (1) entsteht bei der Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Dimethylpropionaldehyd-phenylhydrazon 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(aryloxo)methane oberhalb pH = 8 sofort in



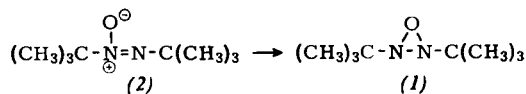
die Formazane umlagern und in Substanz wenig stabil sind, läßt sich (1) im Dunkeln monatelang aufbewahren und aus Pyridin/Wasser umkristallisieren. Erst durch starke Basen (NaOH, NaOR) wird (1) in aprotischen Lösungsmitteln über das Anion in das Formazan (2) umgelagert. Mit Nickel- oder Kobaltacetat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

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, Fp = 56–57°C, Kp = 64°C/0,2 Torr. (1) läßt sich bei Raumtemperatur unter Stickstoff unbegrenzt lange aufbewahren, wird aber von Luft schnell zersetzt. Die IR-Absorption von (1) liegt bei 1813 cm⁻¹ (Amid-Carbonyl). Bei Zugabe einer Spur HCl zu einer



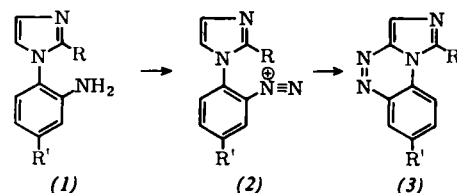
methanolischen Lösung von (1) bildet sich schnell Oxalsäure-methylester-*N,N'*-di-tert.-butyl-hydrazid (2). – *N,N'*-Di-tert.-butyl-hydrazin wurde durch Hydrierung (Pd/C) von 2,2'-Azo-isobutan und dieses durch Reaktion von *N,N'*-Di-tert.-butyl-sulfamid mit wäßriger alkalischer Hypochloritlösung dargestellt.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

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 CCl₄, 3 Std. in CH₃NO₂). (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. Sitkina und A. F. Pozhurskii. Durch Diazotierung von *N*-(*o*-Aminophenyl)-imidazolen (1) dargestellte Salze des *o*-(Imidazol-1-yl)phenyldiazonium-Ions (2) koppeln intramolekular in 5-Stellung des Imidazolringes 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): R=R'=H, Fp = 210–211°C; R=CH₃, R'=H, Fp = 229–230°C; R=H, R'=OCH₃, Fp = 251–252°C; R=H, R'=Br, Fp = 242–243°C; R=H, R'=NO₂, Fp = 194–195°C. / Chem. and Ind. 1967, 1454 / -Ma. [Rd 817]