

Eine zum Ausgleich dieser Benachteiligung bei der E-Form (a) eintretende stärkere Elektronendelokalisierung innerhalb des Thioamidsystems würde die kurzwellige Verschiebung der Thioamid-B-Bande (größerer C-N-Doppelbindungscharakter) und die bathochrome Verschiebung des  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges erklären.

Eingegangen am 29. März 1968 [Z 770]

[\*] Prof. Dr. W. Walter, cand. chem. E. Schaumann und Dipl.-Chem. K.-J. Reubke  
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie  
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[\*\*] Zur Nomenklatur siehe J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca u. J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc. 90, 509 (1968).

[1] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963); W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem., im Druck; A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).

[2] H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).

[3] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

[4] J. Sandström u. B. Uppström, Acta chem. scand. 21, 2254 (1967).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Sauerstoffradikale und Chemilumineszenz

Von J. Stauff<sup>[\*]</sup>

Bei sehr vielen Oxidationen mit Wasserstoffperoxid, Hypohalogensäure, Ozon, aber auch mit molekularem Sauerstoff treten schwache Chemilumineszenzen auf ( $10^3$ – $10^8$   $\text{hv} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ ). Diese können auf intermediär entstehende Sauerstoffradikale vom Typ  $\text{O}_2\text{H}$ ,  $\text{O}_3\text{H}$  und  $\text{O}_2\text{R}$  (R = organischer Rest) zurückgeführt werden, die bei ihrer Rekombination Sauerstoff im Singulett-Zustand ( ${}^1\Delta$  oder  ${}^1\Sigma$ ) erzeugen, z.B.  $2 \text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^*$  ( $\Delta H = -58$  kcal/mol). Der angeregte Sauerstoff kann unter Emission von rotem Licht in den Grundzustand übergehen.

Da aber spektroskopisch auch Emissionen im Wellenlängenbereich 360–580 nm gefunden wurden, müssen auch Prozesse stattfinden, die durch Zusammenstoß zweier angeregter Singulett-Sauerstoffmoleküle ausgelöst werden, wobei sich deren Energien addieren. Gestützt wird diese Ansicht durch eine quadratische Abhängigkeit der Emission von der  $\text{O}_2$ -Konzentration bei der durch  $\text{Cu}^{2+}$  katalysierten Oxidation von Sulfiten mit molekularem Sauerstoff. Da die Geschwindigkeit des Abklingens der Chemilumineszenz, die durch Rekombination von 2  $\text{O}_2\text{H}$ -Radikalen (aus  $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) erzeugt wird, sehr viel größer ist als die Rekombinationsgeschwindigkeit der Radikale selbst, wird der Schluss gezogen, daß Licht erst beim Zusammenstoß zweier einzelner Singulett- $\text{O}_2$  emittiert wird, wobei nicht unbedingt die Bildung eines  $\text{O}_2$ - $\text{O}_2$ -Komplexes in statu nascendi erforderlich ist, obwohl die Möglichkeit dazu in anderen Fällen (z.B.  $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^* + \text{H}_2\text{O}$ ) besteht.

$\text{O}_2\text{H}$ -Radikale lassen sich mit einer Strömungsapparatur ESR-spektrometrisch bestimmen; ihre Reaktionskinetik ist dadurch bekannt. Bei OH- und daraus entstehenden  $\text{O}_3\text{H}$ -Radikalen (z.B. aus  $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ) erschwert Komplexbildung mit den erzeugenden Kationen eine quantitative Deutung der ESR-Signale; diese lassen jedoch Zusammenhänge zwischen Radikalreaktionen und Chemilumineszenz erkennen.

Da die blaugelbe Chemilumineszenz ein Indikator für das Auftreten von  $\text{O}_2\text{H}$ - und – bei  $\text{pH} > 5$  oder in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante –  $\text{O}_2^*$ -Radikalen ist, lassen sich damit leicht Autoxidationen und Einelektronen-Übertragungen auf  $\text{O}_2$  verfolgen: bei der kathodischen Reduktion von  $\text{O}_2$ , sowie bei Einwirkung von  $\text{O}_2$  auf Semichinone und viele andere – auch biologische – Elektronendonatoren. Besonders Komplexe von Schwermetallionen mit Aminosäuren, Proteinen, Nucleotiden und Nucleinsäuren geben in Gegenwart von Cystein und anderen Donatoren ebenso wie natürliche Oxidans mit  $\text{O}_2$  gut messbare Lichtemissionen, die sich als methodisches Hilfsmittel zur Aufklärung ihrer Reaktionsmechanismen verwenden lassen.

[GDCh-Ortsverband Gießen,  
am 30. Januar 1968]

[VB 141]

[\*] Prof. Dr. J. Stauff  
Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie  
der Universität  
6 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Straße 11

### Kernresonanzuntersuchungen zur Ionenbeweglichkeit in einigen Kupfer(+)Verbindungen

Von H. Richtering (Vortr.) und G. W. Herzog<sup>[\*\*]</sup>

In den Hochtemperaturphasen von CuBr und CuJ ist die Kationenbeweglichkeit größer als in wässrigen Lösungen bei Zimmertemperatur.

An polykristallinem CuBr und CuJ wurden Form und Breite der NMR-Signale von  ${}^{63}\text{Cu}$ ,  ${}^{65}\text{Cu}$ ,  ${}^{79}\text{Br}$ ,  ${}^{81}\text{Br}$  und  ${}^{127}\text{J}$  zwischen  $-100$  und  $+500^\circ\text{C}$  untersucht, für  ${}^{63}\text{Cu}$  wurde außerdem die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  bis  $330^\circ\text{C}$  bestimmt.

In den kubischen Tieftemperaturphasen ist die Breite aller Signale bei niedrigen Temperaturen konstant (1,5 bis 2,5 G), und man gewinnt aus ihnen zweite Momente ( $\approx 1,0$  bis  $1,4$  G $^2$ ), die ziemlich gut mit den aus der Gitterstruktur berechneten übereinstimmen. Zwischen  $20$  und  $150^\circ\text{C}$  nimmt die Breite der Cu-Signale in beiden Verbindungen ab (auf  $< 0,4$  G), was auf die zunehmende Beweglichkeit der Cu $^{+}$ -Ionen mit steigender Temperatur zurückzuführen ist; nach Bloembergen, Purcell und Pound<sup>[1]</sup> erhält man bei  $100^\circ\text{C}$  für die mittlere Aufenthaltszeit eines Cu $^{+}$ -Ions auf seinem Gitterplatz  $\tau_{\text{Cu}^+} \approx 5 \cdot 10^{-5}$  sec. Die Halogen-Signale werden im gleichen Bereich zunächst etwas schmäler, dann aber erheblich breiter ( $> 5$  G). Für Br durchläuft die Breite bei  $240^\circ\text{C}$  ein Maximum; dieses liegt für Proben verschiedener Reinheit bei der gleichen Temperatur, ist aber umso ausgeprägter, je mehr zweiwertige Kationen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) vorhanden sind. Das Maximum der Signalbreite entspricht einem Minimum von  $T_1$ , hervorgerufen durch Quadrupolwechselwirkung<sup>[2]</sup>. Bei  $240^\circ\text{C}$  hat demzufolge die mittlere Platzwechselrate der Fehlstellen im Cu-Gitter – welche zur Quadrupolwechselwirkung beitragen – die Größenordnung  $10^8$  Hz der Larmorfrequenz der Br-Kerne in dem äußeren Magnetsfeld (14000G). Die Cu-Signale werden kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur für den Übergang kubisch  $\rightarrow$  hexagonal geringfügig breiter. Die Signalbreite wird hier bereits durch  $T_1$  wesentlich beeinflusst;  $T_1$  für  ${}^{63}\text{Cu}$  nimmt von 5–10 msec bei  $25^\circ\text{C}$  auf ca. 500  $\mu\text{sec}$  bei  $330^\circ\text{C}$  ab. Kurz vor dem Umwandlungspunkt nähert sich also  $\tau_{\text{Cu}^+}$  der reziproken Larmorfrequenz der Cu-Kerne ( $1,0 \cdot 10^8$  Hz).

In den hexagonalen  $\beta$ -Phasen (CuBr  $390$ – $470^\circ\text{C}$ ; CuJ  $373$  bis  $410^\circ\text{C}$ ) sind die Cu-Signale zuerst breiter, unsymmetrisch und um 0,5 G (CuBr) bzw. um 2 G (CuJ) nach kleinerem Feld verschoben. Die Verschiebung nimmt mit steigender Temperatur ab, die Signale werden symmetrisch und schmäler.

[\*] Dr. H. Richtering und Dr. G. W. Herzog  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

[1] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. 73, 679 (1948).

[2] F. Reif, Physic. Rev. 100, 1597 (1955).

In den kubischen  $\alpha$ -Phasen von CuJ über 440 °C nimmt die Signalbreite weiter ab:  $\tau_{\text{Cu}^+} < 10^{-8}$  sec. Halogen-Signale waren weder in den  $\beta$ -Phasen noch in der  $\alpha$ -Phase von CuJ zu beobachten.

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

[VB 139]

## Kooperative Konformationsumwandlungen der Helix-Strukturen von Biopolymeren und analogen Modellsubstanzen in Lösung

Von Th. Ackermann<sup>(\*)</sup>

Polypeptide und Polynucleotide bilden bei geeigneten Versuchsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittelzusammensetzung, pH-Wert) auch im gelösten Zustand eine Sekundärstruktur aus, die weitgehend dem Modell der Paulingschen  $\alpha$ -Helix und dem Watson-Crick-Modell der DNS-Doppelhelix entspricht. Durch Veränderung der Versuchsbedingungen werden die Moleküle der gelösten Biopolymeren aus dem geordneten Helix-Zustand in den Zustand eines statistisch ungeordneten Knäuels übergeführt; diese Umwandlung der Sekundärstruktur wird in der Literatur häufig als Helix-Coil-Umwandlung (helix-random coil transition) bezeichnet.

Untersuchungen an einer Reihe von Modellsystemen (z.B. Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat, gelöst in einem Gemisch aus Dihydroxyessigsäure und 1,2-Dichloräthan oder äquimolare Mischungen von Salzen der Polyribouridylsäure und der Polyriboadenylsäure in einer wässrigen Pufferlösung) haben gezeigt, daß die Helix-Coil-Umwandlung ein reversibler, kooperativer Prozeß ist, der in einem verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich nahezu vollständig abläuft. Die

Umwandlung macht sich in einer charakteristischen Veränderung der physikalischen Eigenschaften der Lösungen deutlich bemerkbar; zu ihrer Untersuchung eignen sich z.B. Messungen des optischen Drehvermögens, der Viscosität, der UV-Absorption, der IR-Absorption und der chemischen Verschiebung der Kernresonanzsignale von  $\alpha$ -CH-Protonen der Polypeptide in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Lösungsmittelzusammensetzung.

Die Stabilität der Helix-Strukturen wird im gelösten Zustand nicht nur durch die intramolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen, sondern auch durch Solvatationseffekte und durch die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen der heterocyclischen Basen in den Polynucleotiden beeinflußt. Zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter derartiger Systeme eignen sich genaue Messungen des Temperaturverlaufes der Wärmekapazität mit registrierenden adiabatischen Kalorimetern.

Durch solche Messungen konnten nicht nur die Umwandlungsenthalpien, sondern auch die charakteristischen Kooperativparameter ermittelt werden. Vergleichende Messungen an DNS-Proben unterschiedlicher Basenzusammensetzung lassen Aussagen über den Einfluß der Basenpaare Adenin-Thymin, Adenin-Uracil und Guanin-Cytosin auf die thermische Stabilität der Helixstrukturen zu<sup>[1-3]</sup>.

[GDCh-Ortsverband Köln, am 19. Januar 1968] [VB 142]

[\*] Doz. Dr. Th. Ackermann

Institut für Physikalische Chemie der Universität  
44 Münster, Schloßplatz 4

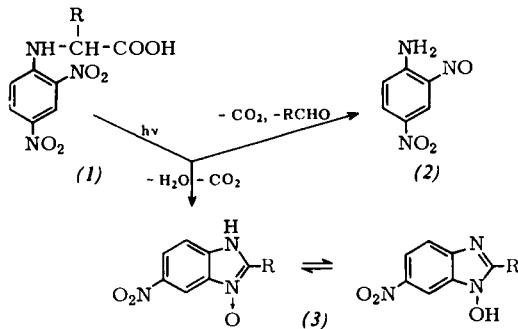
[1] Th. Ackermann u. H. Rüterjans, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 850 (1964).

[2] Th. Ackermann u. E. Neumann, Biopolymers 5, 649 (1967).

[3] E. Neumann u. Th. Ackermann, J. physic. Chem. 71, 2377 (1967).

## RUNDSCHAU

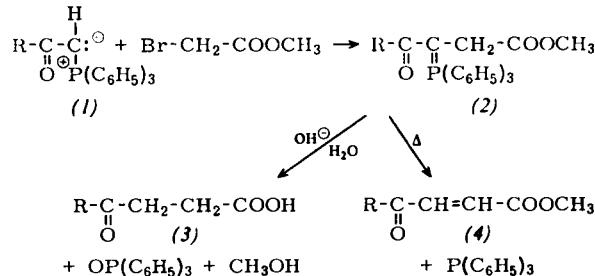
**Die Photolyse von N-(2,4-Dinitrophenyl)- $\alpha$ -aminosäuren (1)** (DNP-Aminosäuren) ergibt 4-Nitro-2-nitroso-anilin (2) und/oder 2-substituierte 6-Nitro-benzimidazol-1-oxide (3). D. J. Neadle und R. J. Pollitt untersuchten die aus der Proteinchemie gut bekannte Lichtempfindlichkeit von DNP-Aminosäuren und fanden, daß sich (2) allgemein aus DNP-Aminosäuren mit einem  $\alpha$ -Wasserstoffatom bildet. DNP- $\alpha$ -alanin ergibt bei der Photolyse (3), R = CH<sub>3</sub>, in einer vom pH-Wert der Lösung kompliziert abhängenden Ausbeute.



Bei der Photolyse von DNP-Threonin werden wie erwartet (3) mit R = CHOH-CH<sub>3</sub> und zusätzlich (3) mit R = H gebildet; für die Entstehung der letzten Verbindung nehmen die Autoren eine retroaldolartige Reaktion an. / J. chem. Soc. (London) C 1967, 1764 / -DK. [Rd 797]

Eine neue Synthese von  $\gamma$ -Ketosäureestern und  $\beta$ -Acylacrylsäureestern beschreiben H.-J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung. Triphenylphosphin-acyl-methylene ( $\beta$ -Oxoalkyliden-

triphenylphosphorane) (1) reagieren mit Bromessigsäuremethylester im Molverhältnis 2:1 zu den Triphenylphosphinacyl-methoxycarbonylmethyl-methylenen ( $\beta$ -Oxoalkyliden-methoxycarbonylmethyl-triphenylphosphoranen) (2) in einer Ausbeute von etwa 70 %. Die alkalische Hydrolyse von (2) in wässrigem Methanol führt unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid und Methanol glatt zu  $\gamma$ -Ketosäuren (3) (R = CH<sub>3</sub>, 69 %; R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 45 %; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 94 %). In



den Ylidien (2) sind die H-Atome der Methylen-Gruppe durch die benachbarte Ester-Gruppe aktiviert. Beim Erhitzen auf 150–180 °C zerfällt (2) daher in Triphenylphosphin und  $\beta$ -Acrylsäureester (4) (R = CH<sub>3</sub>, 30 %; R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 62 %; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 85 %). / Liebigs Ann. Chem. 706, 68 (1967) / -DK. [Rd 798]

Den Austausch von Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen in o-Nitrotoluol beobachteten E. K. Fields und S. Meyerson. Bei der Pyrolyse einer Lösung von o-Nitrotoluol in Methanol bei 600 °C, 11 sec Kontaktzeit, entstand als Hauptprodukt Anthranilsäure-methylester in 48 Mol-% Ausbeute. Es wird dem-