

tiver Polarisation ( $+I_{SiR_3} > +I_{CH_3SiR_3} \gg +I_{CR_3}$ ) sowie einer zusätzlichen Elektronenrückgabe  $Si_d \leftarrow C_\pi$  interpretieren. Eine Zuordnung der Ionisierungsenergien in den Photoelektron-Spektren von  $SF_6$ ,  $SeF_6$  und  $TeF_6$  ist, wie *D. R. Lloyd* (Birmingham) anhand der Resultate von CNDO-Rechnungen zeigte, ebenfalls nur unter Einbeziehung von d-Termen möglich.

Spektroskopische Meßmethoden für Grundzustandseigenschaften (NMR-, ESR-, NQR- und Mößbauer-Spektroskopie) referierte *E. A. C. Lucken* (Genf) und ging auf die Unterschiede in den Bestimmungen von Energien (Eigenwerten) und Elektronenverteilungen (Eigenfunktionen) ein; der hier mögliche, eindeutige Nachweis von d-Orbitalanteilen wird allerdings durch die bei der Auswertung der Meßergebnisse nötigen Annahmen und die in die Modellrechnungen eingehenden Parameter eingeschränkt. Unter anderen Beispielen wurden die ( $d \leftarrow n$ )-Elektronenrückgabe in  $R_3SiCl$  (NQR), die ( $d/p$ )-Konjugation in  $R_3Si$ -substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen sowie die ( $d/p$ )-Bindung in Phosphorverbindungen  $R_3P=X$  (ESR,  $^{13}C$ -,  $^{29}Si$ - und  $^{31}P$ -NMR) diskutiert.

*H. Zeil* (Karlsruhe) trug über die durch Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung bestimmten Bindungsabstände in Acetylenen  $(CH_3)_3X-C \equiv C-Cl$  ( $X = C, Si, Ge, Sn$ ) sowie über die NQR-, IR- und Raman-Spektren solcher Moleküle vor: z.B. ist in der Si-Verbindung der Abstand  $d_{C-Cl}$  kürzer, die Kraftkonstante  $f_{C \equiv C}$  kleiner und  $f_{C-Cl}$  größer als im tert.-Butyl-Derivat. Dies spricht wie die vom C- zum Sn-Acetylen sinkenden  $^{35}Cl$ -NQR-Kopplungskonstanten für ( $p \rightarrow d$ )-Bindungen. Weitere Evidenz für d-Orbitaleffekte in Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe ergibt sich nach *J. J. Zuckerman* (Ithaca) und *J. D. Donaldson* (London) aus den Quadrupol-Aufspaltungen in  $^{119}Sn$ -Mößbauer-Spektren. Auch die bei Röntgenanregung resultierenden Spektren innerer Elektronen, die sich mit der effektiven Kernladungszahl und der Elektronenanordnung in der Valenzschale korrelieren lassen, weisen nach *B. Lindberg* (Uppsala) z.B. im Falle von S=O-Bindungen auf ( $d/p$ )-Anteile hin. Im Gegensatz zur Interpretation der vorstehenden Meßergebnisse können die NQR-Spektren von Polyhalogenid-anionen wie  $J_3^-$  oder  $JB_2^-$  nach *M. P. Bogaard* (Bristol) ohne Annahme von d-Orbitalanteilen mit einer Dreizentren/Vier-elektronen-MO-Theorie gedeutet werden.

Über d-Orbitalzentren als Konjugationsbarrieren in  $\pi$ -Elektronensystemen wurden am Beispiel von PN-Ringen einander widersprechende Befunde vorgetragen: *N. L. Paddock* (Vancouver) ging in seinem Übersichtsreferat über thermochemische und strukturelle Studien an PX-Bindungen von Verbindungen des Typs  $R_3P=X$  ( $X = O, NR$ ) aus, in denen Effekte der Substituenten R auf Bindungsenthalpien oder P=O-Valenzschwingungsfrequenzen ( $d/p$ )-Bindungen belegen. Hier sind zwei senkrecht aufeinanderstehende  $\pi$ -Komponenten denkbar, deren Entartung in PN-Ringen aufgehoben wird. Berechnete HMO-Eigenwertschemata für Ringe mit drei bis sechs P=N-Einheiten zeigen die gleiche Alternanz wie z.B. gemessene Photoionisations-Energien. Strukturvoraussagen stimmen mit Röntgenstrukturanalysen, über die *A. J. Wagner* (Groningen) berichtete, überein. Im Widerspruch zu einer  $\pi$ -Delokalisation in PN-Ringen stehen dagegen die Meßergebnisse von *H. R. Allcock* (University Park/USA): vor allem die von der Zahl der P=N-Einheiten ( $n \rightarrow \infty$ ) unabhängigen Elektronenübergänge ( $\nu_m > 50000 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie die an Derivaten bestimmten Halbstufen-Reduktionspotentiale sind nur mit dem PNP-Insel-Modell von *Dewar* im Einklang.

Übergangszustände in Reaktionen von Si- und P-Verbindungen könnten im Gegensatz zu denen von C-Verbindungen unter Erhöhung der Koordinationszahl durch d-Orbitale stabilisiert werden. Das bislang bekannte experimentelle Material wurde von *R. F. Hudson* (Canterbury) zusammenfassend dargestellt: Für Si- wie P-Verbindungen sind in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowie der austretenden Gruppe sowohl Inversion als auch Retention der Konfiguration bekannt, letztere insbesondere bei cyclischen Übergangszuständen wie sie z.B. in der Wittig-Reaktion auf-

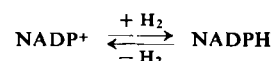
treten.  $X_3P=^{18}O$ -Verbindungen hydrolysieren im Gegensatz zu Carbonsäureestern ohne  $^{18}O$ -Austausch; dagegen racemisieren Trialkylfluorsilane in Methanol ohne nachweisbare Hydrolyse. Zahlreiche weitere Beispiele führen zu dem Schluß, daß der Übergangszustand durch unbesetzte höhere Orbitale, die jedoch nicht notwendig vom 3d-Typ sein müssen, stabilisiert werden kann. *G. Schiemenz* (Kiel) zeigte, daß sich Hammett-Konstanten von Phosphor-Substituenten auch aus  $^1H$ -NMR-Daten bestimmen lassen, und daß die erhaltenen  $\sigma$ -Werte einen -M-Effekt des Phosphors anzeigen. Über Gasphasenreaktionen von Silanen berichtete *B. G. Gowenlock* (Edinburgh). Weitere Vorträge über Eigenschaften und Reaktionen von Metallkomplexen hielten *C. W. Fryer* (Coventry), *J. A. McGinney* (Evanston) und *P. Uguagliati* (Padua), über spezielle Rechenverfahren *R. Wratten* (Sheffield) und *W. T. Dixon* (London).

Abschließend faßte *C. A. Coulson* (Oxford) die während des Symposiums gegebenen Antworten auf die eingangs gestellten Fragen zusammen: Offensichtlich spielen d-Orbitaleffekte in  $\pi$ -Bindungen eine größere Rolle als in  $\sigma$ -Verbindungen (wie den Interhalogenen), wobei Grund- und Anregungszustände getrennt zu betrachten sind. Außer im Falle von Verbindungen wie  $R_3P=X$  ist die chemische Evidenz für d-Orbitalanteile nicht immer zwingend, da meist nur Akzeptorfunktionen von Substituenten nachgewiesen werden, die auch durch andere Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie bedingt sein könnten. Die intensiven Bemühungen um eine Klärung der „d-Orbitaleffekte“, die in quantenmechanischen Rechnungen einschließlich der d-Orbitalkontraktion reproduzierbar sind, sollten jedoch in absehbarer Zeit zu eindeutigen Aussagen führen. [VB 145]

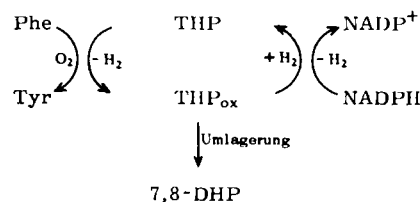
## Tetrahydropterine als Coenzyme der enzymatischen Hydroxylierung

Von *M. Viscontini* [\*]

*S. Kaufman* [1] hat gezeigt, daß das Coenzym eines enzymatischen Hydroxylierungssystems ein Tetrahydropterin ist. Dieses System funktioniert ziemlich kompliziert unter Bildung eines oxidierten Tetrahydropterins (THPox) sowie eines 7,8-Dihydropterins (7,8-DHP) in Gegenwart des Redox-Coenzym



Der Mechanismus der enzymatischen Phenylalanin-Hydroxylierung zu Tyrosin läßt sich nach Schema 1 skizzieren.



Schema 1.

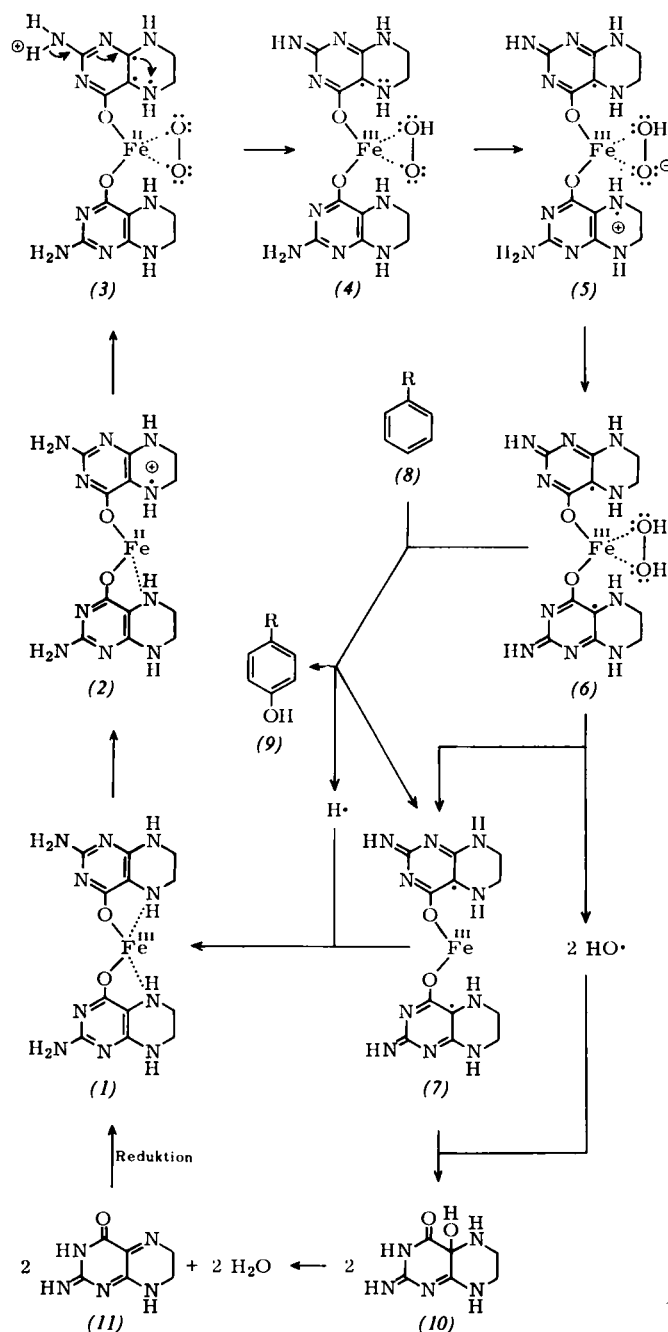
Zur Untersuchung des Ablaufs der Hydroxylierung wurden von uns zunächst reine Tetrahydropterine hergestellt und das chemische Verhalten dieser besonders unbeständigen Substanzen studiert. Wir konnten zeigen, daß die Tetrahydropterine unter physiologischen Bedingungen (pH = 6,8, Luft-sauerstoff) zu 7,8-Dihydropterinen oxidiert werden. Als Zwischenprodukt wird ein sehr unbeständiges chinoides Dihydropterin (11) gebildet, dessen UV-Spektrum dem des „oxidierten Tetrahydropterins“ von *Kaufman* gleicht.

[\*] Prof. Dr. M. Viscontini  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
CH-8006 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] *S. Kaufman*, J. biol. Chemistry 239, 332 (1964).

Phenylalanin und Tryptophan können in Gegenwart von Tetrahydropterinen und  $\text{Fe}^{\text{III}}$  unter physiologischen Bedingungen hydroxyliert werden (Ausbeute: 3–5 %).  $\text{Fe}^{\text{III}}$  übernimmt ein Elektron vom Tetrahydropterin, welches in ein Radikalkation (2) übergeht. Anschließend lagert das so entstandene  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ein  $\text{O}_2$ -Molekül an und gibt das Elektron an dieses weiter; vom Radikalkation wandert dann ein Proton zum negativ geladenen Sauerstoff. Die analoge Übertragung eines Elektrons und Protons von einem zweiten Tetrahydropterin-Molekül führt zu einem Komplex (6), bestehend aus THP-Radikalen,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  und Wasserstoffperoxid, der aromatische Verbindungen hydroxylieren kann.

Von diesen Ergebnissen ausgehend, schlagen wir folgendes Modell der enzymatischen Hydroxylierung vor [2]:



Schema 2.

[GDCh-Ortsverband, Konstanz, am 1. Februar 1968]

[VB 143]

[2] M. Visconti, Fortschr. chem. Forsch., im Druck.

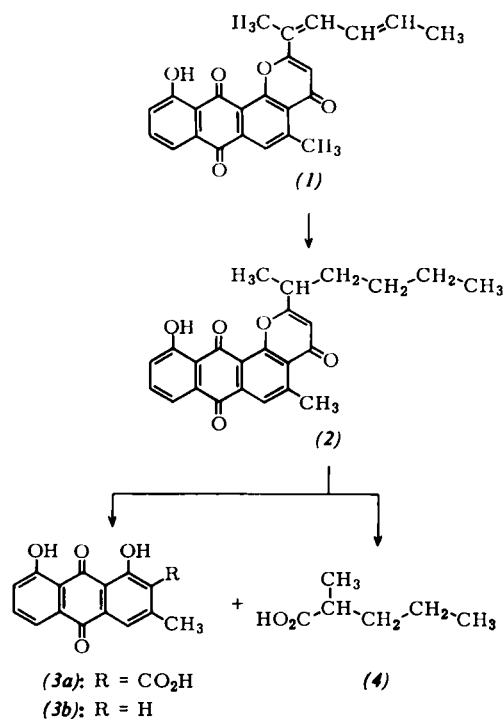
## Indomycine und Indomycinone

Von H. Brockmann[\*]

Aus Mycel von *Streptomyces spec.* Ind. 927 hat J. Schnell<sup>[1]</sup> isoliert: Indomycin A, gelbrot, vorläufige Summenformel  $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{10}$  (6 C–CH<sub>3</sub>, NH–CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 aktive H-Atome),  $[\alpha]_D^{20}$ : + 345° (CHCl<sub>3</sub>), Wachstumshemmung: *Bac. subtilis* bis zur Verdünnung 1:2,5·10<sup>5</sup>, Ehrlich-Ascites-Tumor 2 mg/kg Maus; Indomycin B, bräunlichgelb, vorläufige Formel  $\text{C}_{38}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{10}$  (5 C–CH<sub>3</sub>, NH–CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 5 aktive H-Atome),  $[\alpha]_D^{20}$ : + 319° (CHCl<sub>3</sub>), Wachstumshemmung: *Bac. subtilis* 1:2,5·10<sup>6</sup>, Ehrlich Ascites-Tumor 2 mg/kg Maus; Indomycin C, braunrote Kristalle, vorläufige Formel  $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_{11}$  (6 C–CH<sub>3</sub>, NH–CH<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 7 aktive H-Atome),  $[\alpha]_D^{20}$ : + 254° (CHCl<sub>3</sub>), Wachstumshemmung: Ehrlich-Ascites-Tumor 30 mg/kg Maus.

Die Indomycine schmecken bitter, sind in organischen Solventien gelbrot, in methanolischem Alkalihydroxid violett, in konzentrierter Schwefelsäure rot, bilden mit Dithionit eine rote Küpe und enthalten eine Chinongruppierung mit einer chelierten OH-Gruppe. Aus dem Mycel wurden ferner biologisch inaktive, gelbe Indomycinone isoliert; sie sind entweder die Indomycin-Chromophore oder diesen strukturell sehr ähnlich.

Die Konstitution des kristallisierten gelben, optisch inaktiven  $\alpha$ -Indomycinons (1) hat K. H. Dahm<sup>[2]</sup> aufgeklärt durch Ozonabbau von Dihydro- und Tetrahydro- $\alpha$ -indomycinon (2) zu 1,8-Dihydroxy-3-methyl-9,10-dioxo-9,10-dihydro-2-anthracencarbonsäure (3a), Chrysophansäure (3b) und  $\alpha$ -Methyl-



capronsäure (4) bzw. Buttersäure sowie durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Massenspektren von (2), Dihydro- $\alpha$ -indomycinon sowie deren Acetaten. Die Konfiguration der Seitenkette ist noch nicht bewiesen.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 26. Januar 1968 in Clausthal-Zellerfeld]

[VB 156]

[\*] Prof. Dr. H. Brockmann  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] J. Schnell, Dissertation, Universität Göttingen, 1963; statt wie dort mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - werden die Indomycine hier mit A, B, C gekennzeichnet.

[2] K. H. Dahm, unveröffentlicht.