

oxid (neutral, Aktivitätsstufe II). Durch Eluieren mit Benzol gewinnt man (4), das aus Äthanol umkristallisiert wird und sich im Vakuum sublimieren läßt. Ausbeute 44 %,  $F_p = 95^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 21. Juni 1968 [Z 814]

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. D. Ruppert  
Institut für Organische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] H. J. Bestmann, H. Häberlein, H. Wagner u. O. Kratzer, Chem. Ber. 99, 2848 (1966).

[2] Die Substanz ist in allen spektroskopischen Daten identisch mit der kürzlich von K. Grohmann und F. Sondheimer (J. Amer. chem. Soc. 89, 7119 (1967)) beschriebenen Verbindung (4).

[3] G. Wittig, G. Koenig u. K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 593, 127 (1955).

[4] Die Substanz ist in allen spektroskopischen Daten identisch mit der kürzlich von R. H. Mitchell und F. Sondheimer (Tetrahedron Letters 1968, 2873) auf anderem Wege synthetisierten Verbindung (8).

[5] M. Orchin u. L. Reggel, J. Amer. chem. Soc. 69, 505 (1947); 73, 436 (1951).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Zur Struktur der Glutaminsäure-Dehydrogenase aus Rinderleber

Von H. Sund[\*]

Durch Messung der Lichtstreuung in Abhängigkeit von der Proteinkonzentration (25  $\mu\text{g/ml}$  bis 8  $\text{mg/ml}$ ) und durch den Vergleich mit berechneten Kurven konnte nachgewiesen werden, daß sich das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht zwischen den Untereinheiten der Glutaminsäure-Dehydrogenase (Molekulargewicht 270000) und dem Octameren stufenweise einstellt<sup>[1]</sup>. Aus der Abhängigkeit der Röntgenkleinwinkelstreuung von der Proteinkonzentration (1 bis 33  $\text{mg/ml}$ ) folgt, daß der Streumassenradius ( $R_q = 30,3 \text{ \AA}$ ), die Massenbelegung pro 1  $\text{\AA}$  Länge ( $M/1 \text{ \AA} = 2340$ ) und die Querschnittsform der Glutaminsäure-Dehydrogenase unabhängig von der Proteinkonzentration sind. Der Vergleich mit berechneten Streukurven ergibt, daß der Querschnitt entweder kreisförmig (Durchmesser = 86  $\text{\AA}$ ) oder elliptisch mit einem Achsenverhältnis von 0,8:1 (Achsenlänge 76 bzw. 95  $\text{\AA}$ ) ist, die Länge des assoziierten Moleküls wurde zu 800 bis 900  $\text{\AA}$  bestimmt. Am besten läßt sich die Gestalt des Moleküls aufgrund dieser Messungen als Zylinder beschreiben. Die Ergebnisse zeigen, daß bei der durch eine Querspaltung erfolgenden Dissoziation der Querschnitt nicht verändert wird und daß Glutaminsäure-Dehydrogenase offenbar sehr locker gebaut ist und Hohlräume besitzt. Das folgt unter anderem aus der Massenbelegung und dem in den Streukurven enthaltenen Nebenmaximum<sup>[2]</sup>.

[Kolloquium im Max-Planck-Institut  
für Experimentelle Medizin, Göttingen,  
am 2. Februar 1968]

[\*] Prof. Dr. H. Sund  
Universität Konstanz, Fachbereich Biologie  
775 Konstanz, Postfach 733

[1] Versuche mit W. Burchard.

[2] Versuche mit M. Herbst und I. Pilz.

[VB 157]

### Zur Biochemie des Fructose-Stoffwechsels

Von W. Lamprecht[\*]

Beim Fructose-Stoffwechsel, der vom normalen Glucose-Abbau verschieden ist, ergeben sich spezielle Probleme. Fructose kann im Säugetierorganismus nur in Leber, Niere und in der Dünndarmmucosa abgebaut werden; diese Organe haben dafür eine spezielle Enzymausrüstung. Durch das Enzym KETOHEXOKINASE wird Fructose zu Fructose-1-phosphat phosphoryliert. Dabei ist die Kapazität der Leber für Fructose ungefähr doppelt so hoch wie für Glucose. Fructose-1-phosphat wird durch die Aldolase der Leber, die sich in ihrer Spezifität von der des Muskels unterscheidet, zu Dihydroxyacetonphosphat und D-Glycerinaldehyd abgebaut. Dihydroxyacetonphosphat ist ein Intermediärprodukt der

Glykolyse. D-Glycerinaldehyd ist potentieller Reaktionspartner von vier verschiedenen, miteinander konkurrierenden Enzymen:

1. Triosekinase; sie phosphoryliert D-Glycerinaldehyd zu D-Glycerinaldehyd-3-phosphat.

2. und 3. Zwei Alkohol-Dehydrogenasen, NADH- bzw. NADPH-abhängig, welche D-Glycerinaldehyd zu Glycerin reduzieren; Glycerin wird von Glycerinkinase zu L-Glycerin-3-phosphat (einem Intermediärprodukt der Glykolyse) phosphoryliert. Diese reduktive Umsetzung ist aufgrund der großen Michaelis-Konstanten der NADH-spezifischen Alkohol-Dehydrogenase und der kleinen Aktivität der NADPH-spezifischen Alkohol-Dehydrogenase in der Leber nicht möglich. Isotopenversuche bestätigen diese Aussage.

4. Aldehyd-Dehydrogenase, die D-Glycerinaldehyd  $\text{NAD}^+$ -abhängig zu D-Glycerinsäure oxidiert. Durch diesen enzymatischen Schritt kann die eine „Hälfte des Fructose-Moleküls“ die insulin gesteuerte Regulation der Glykolyse auf der Stufe der Glycerinaldehydphosphat-Dehydrogenase umgehen.

D-Glycerinsäure wird zu 2-Phosphoglycerinsäure – ebenfalls einem Intermediärprodukt der Glykolyse – phosphoryliert. D-Glycerat-Dehydrogenase dehydriert D-Glycerinsäure zu Hydroxybrenztraubensäure, die durch Transaminierungsreaktionen die im Stoffwechsel wichtige Aminosäure Serin liefert.

D-Glycerat-Dehydrogenase ist konfigurationspezifisch; nur D-Glycerat wird umgesetzt. Zusammen mit Lactat-Dehydrogenase, welche neben L-Lactat auch L-Glycerat dehydriert, katalysiert D-Glycerat-Dehydrogenase einen Konfigurationswechsel von L- nach D-Glycerat oder umgekehrt.

Coenzyme für D-Glycerat-Dehydrogenase sind  $\text{NAD}^+$  oder  $\text{NADP}^+$ . Dem Enzym D-Glycerat-Dehydrogenase kommt deshalb die Funktion einer Transhydrogenase  $\text{NADH} \rightleftharpoons \text{NADPH}$  zu.

[GDCh-Ortsverband Hannover,  
am 16. Mai 1968]

[VB 160]

[\*] Prof. Dr. W. Lamprecht  
Institut für Klinische Biochemie und  
Physiologische Chemie der Medizinischen Hochschule  
3 Hannover, Osterfeldstraße 5

### Strukturen von Verbindungen von Elementen in Valenzzuständen mit $4s^2$ - und $5s^2$ -Elektronenkonfiguration

Von S. E. Rasmussen[\*]

In Übereinstimmung mit der Einzelelektronenapproximation existiert eine Anzahl von Elementen in einem Valenzzustand, in dem die äußeren Elektronen die Konfiguration  $4s^2$  oder  $5s^2$  haben.

[Ar]  $3d^{10}4s^2$ :  $\text{Zn}^0$ ,  $\text{Ga}^I$ ,  $\text{Ge}^{II}$ ,  $\text{As}^{III}$ ,  $\text{Se}^{IV}$ ,  $\text{Br}^V$ ,  $\text{Kr}^{VI}$

[Kr]  $4d^{10}5s^2$ :  $\text{Cd}^0$ ,  $\text{In}^I$ ,  $\text{Sn}^{II}$ ,  $\text{Sb}^{III}$ ,  $\text{Te}^{IV}$ ,  $\text{Jv}^V$ ,  $\text{Xe}^{VI}$

Da die vier  $sp^3$ -Hybridbahnfunktionen mit acht Elektronen besetzt werden können, ist anzunehmen, daß diese Elemente imstande sind, drei Liganden zu koordinieren, wenn jeder Ligand ein freies Elektronenpaar beiträgt. Die Koordinationszahl 3 sollte bei diesen Elementen in den angegebenen Valenzzuständen dominieren.

Entsprechende Verbindungen lassen sich aber auch auf andere Weise beschreiben.

Die elektrostatische Beschreibung hat sich bei Halogeniden und Oxiden als sehr nützlich erwiesen, ebenso auch V. M. Goldschmidts Kugelpackungs-Prinzip bei vielen einfachen Strukturen.

Wenn nur eine kleine Energiedifferenz zwischen zwei möglichen Strukturen einer Verbindung besteht, wobei einmal gerichtete Valenzen bestimmend sein sollen, zum anderen Mal geometrische und elektrostatische Betrachtungen, so könnte

man erwarten, daß sowohl eine Niedertemperatur- als auch eine Hochtemperaturmodifikation möglich wären.

In diesem Zusammenhang wurden die Strukturen von  $Zn^{0}Sb^0$ ,  $Cd^{0}Sb^0$ ,  $InCl$ ,  $HGeCl_3$ ,  $GeF_2$ ,  $CsGeCl_3$ ,  $Ge^{II}Te$ , Pilocarpinium-trichlorogermanat(II),  $CsSnCl_3$ ,  $AsCl_3$ , 3  $CsCl$ , 2  $AsCl_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $H_2SeO_3$ ,  $KHSeO_3$ ,  $KBrO_3$ ,  $HJO_3$  und einiger anderer Verbindungen untersucht. Die vorhergesagte Koordinationszahl (3) wurde in allen Fällen bestätigt, und mehrfach wurde eine Tieftemperatur- wie auch eine Hochtemperaturmodifikation gefunden (z.B.  $CsGeCl_3$ ,  $CsSnCl_3$ ).

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 4. Juni 1968] [VB 162]

[\*] Prof. Dr. S. E. Rasmussen  
Department of Inorganic Chemistry  
Aarhus University  
Aarhus (Dänemark)

## RUNDSCHAU

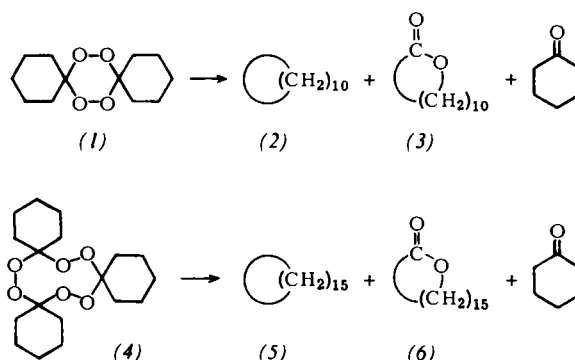
**Die direkte Beobachtung der Torsionsschwingung von  $C_2H_6$ ,  $CH_3CD_3$  und  $C_2D_6$**  im IR-Spektrum gelang S. Weiss und G. E. Leroi durch Verwendung großer Schichtdicken (10 m) und hoher Gasdrucke (3–7 atm). Die an sich verbotene Schwingung wird unter diesen Bedingungen durch Coriolis-Wechselwirkung mit anderen Schwingungen IR-aktiv. Die Torsions-Grundfrequenzen liegen für  $C_2H_6$ ,  $CH_3CD_3$  und  $C_2D_6$  bei 289, 253 bzw. 208  $cm^{-1}$ , die 1. Oberschwingung von  $CH_3CD_3$  bei 482  $cm^{-1}$ . Bei den beiden symmetrischeren Molekülen besteht keine Möglichkeit für diese Oberschwingung, durch Coriolis-Wechselwirkung aktiv zu werden, und sie wird auch nicht beobachtet. Aus den gemessenen Frequenzen erhält man als zur Zeit wahrscheinlich zuverlässigsten Wert für die Höhe der Torsions-Potentialschwelle im Äthan  $2928 \pm 25$  cal/mol. / J. chem. Physics 48, 962 (1968) / –Hz. [Rd 861]

**Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten** läßt sich automatisch registrieren mit Hilfe von Anordnungen, die T. Smith und H. Schlein angeben. In den beiden beschriebenen Geräten wird die Druckdifferenz zwischen Blasen gemessen, die aus zwei Röhren von verschiedenem Radius (Beispiel 0,14 und 0,015 cm) in die Flüssigkeit gedrückt werden. Bei der einfacheren Variante werden die durch das nicht gleichzeitige Austreten der Blasen (1/sec oder langsamer) aus den Röhren am Differenzdruckmesser auftretenden Schwankungen durch elektronische Dämpfung gemittelt und auf einen Schreiber gegeben: Man erzielt damit eine Genauigkeit von 2% in der Oberflächenspannung. Beim aufwendigeren Gerät werden die (in elektrische Spannungen umgewandelten) Druckspitzen beim Ausdrücken von Blasen aus den beiden Röhren miteinander verglichen; hier liegt der Meßfehler unter 0,3%. Die Geräte können auch ungeeicht verwendet werden; die Meßgenauigkeit ist dann durch die Unsicherheit in den Radien der Röhren und der Druckdifferenz bestimmt. / Rev. sci. Instruments 39, 302 (1968) / –Hz. [Rd 862]

**Die Synthese von Alkyljodiden** auf einem neuen Weg gelang D. D. Tanner und G. C. Gidley. Aus tert.-Butylhypochlorit und  $HgJ_2$  in  $CCl_4$  erhielten sie eine purpurrote Lösung, die formal als tert.-Butylhypojodit angesehen werden kann. Frische und gealterte Lösungen gaben mit Kohlenwasserstoffen beim Belichten präparativ brauchbare Ausbeuten an Alkyljodiden. Beispiele: Neopentan  $\rightarrow$  Neopentyljodid (28% Ausbeute), Cyclohexan  $\rightarrow$  Cyclohexyljodid (71%), Toluol  $\rightarrow$  Benzyljodid (34%). Tertiärer Wasserstoff wird nicht durch Jod ersetzt. Die Reaktion soll über das Radikal  $(CH_3)_3CO\dot{J}OC(CH_3)_3$  verlaufen. / J. Amer. chem. Soc. 90, 808 (1968) / –Kr. [Rd 875]

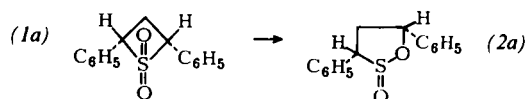
**Eine neue allgemeine Synthese makrocyclischer Verbindungen** beschreiben P. R. Story, D. D. Denson, C. E. Bishop, B. C. Clark jr. und J.-C. Farine am Beispiel von (1), dessen Photo-

lyse (2) (14% Ausbeute), (3) (10%) und Cyclohexanon ( $\approx 20\%$ ) liefert. Die Thermolyse ergibt 44% (2) und 23% (3) neben 21% Cyclohexanon. Das Ausgangsmaterial kann aus Cyclohexanon und  $H_2O_2$  gewonnen werden. Aus dem trimeren Cyclohexanonperoxid (4) entstehen (5), (6) und



Cyclohexanon in 15, 25 bzw. 20% Ausbeute bei der Photolyse und 16, < 1 und 15% bei der Thermolyse. Weitere Beispiele: Dimeres Cycloheptanonperoxid  $\rightarrow$  Cyclododecan, 13-Tridecalacton und Cycloheptanon; dimeres Cyclododecanonperoxid  $\rightarrow$  Cyclodocosan, 23-Tricosalacton und Cyclo-dodecan. Bei der Thermolyse muß die Explosionsgefahr berücksichtigt werden. / J. Amer. chem. Soc. 90, 817 (1968) / –Kr. [Rd 876]

**cis- und trans-2,4-Diphenylthietan-S,S-dioxid (1a), (1b)** lagern sich stereospezifisch in cis- bzw. trans-3,5-Diphenyl-1,2-oxathiolan-S-oxid (2a), (2b) um, wie R. M. Dodson, P. D. Hammen und R. A. Davis fanden, wenn die Verbindungen mit tert.-Butanol und  $C_2H_5MgBr$  (1:1) in Äther behandelt werden. Die Struktur von (2a),  $F_p = 121,5\text{--}122,5^\circ C$  (70%



Ausbeute), und (2b),  $F_p = 73\text{--}74,5^\circ C$ , folgt aus dem NMR-Spektrum. (2a) wurde außerdem aus 3-Mercapto-1,3-diphenyl-1-propanol synthetisiert. / Chem. Commun. 1968, 9 / –Kr. [Rd 877]

**Wolframhexahydrid · 3 Dimethylphenylphosphin**, eine farblose, an der Luft beständige, kristalline Verbindung, erhielten J. R. Moss und B. L. Shaw durch Reduktion von trans- $WCl_4$  [ $P(CH_3)_2C_6H_5$ ] $_2$  (aus cis- $W(CO)_4[P(CH_3)_2C_6H_5]_2$  und  $Cl_2$ ) mit  $NaBH_4$  in  $CH_3OH$ . Der bei  $110\text{--}112^\circ C$  unter Zersetzung schmelzende Komplex löst sich leicht in organischen Lö-