

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

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 Lichtzerstreuung in Abhängigkeit von der Proteinkonzentration (25 $\mu g/ml$ bis 8 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^[1]. Aus der Abhängigkeit der Röntgenkleinwinkelstreuung von der Proteinkonzentration (1 bis 33 mg/ml) folgt, daß der Streumassenradius ($R_q = 30,3 \text{ \AA}$), die Massenbelegung pro 1 \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 \AA) oder elliptisch mit einem Achsenverhältnis von 0,8:1 (Achsenlänge 76 bzw. 95 \AA) ist, die Länge des assoziierten Moleküls wurde zu 800 bis 900 \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^[2].

[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 Enzymausstattung. 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 Dihydroxyacetophenophosphat und D-Glycerinaldehyd abgebaut. Dihydroxyacetophenophosphat 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 NAD⁺-abhängig zu D-Glycerinsäure oxidiert. Durch diesen enzymatischen Schritt kann die eine „Hälfte des Fructose-Moleküls“ die insulinsteuerte 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 konfigurationsspezifisch; 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 NAD⁺ oder NADP⁺. Dem Enzym D-Glycerat-Dehydrogenase kommt deshalb die Funktion einer Transhydrogenase $NADH \rightleftharpoons NADPH$ 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 4s²- und 5s²-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 4s² oder 5s² haben.

[Ar] 3d¹⁰4s²: Zn⁰, Ga^I, Ge^{II}, As^{III}, Se^{IV}, Br^V, Kr^{VI}

[Kr] 4d¹⁰5s²: Cd⁰, In^I, Sn^{II}, Sb^{III}, Te^{IV}, J^V, Xe^{VI}

Da die vier sp^3 -Hybridbahnen 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 bestimend 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^0Sb^0 , Cd^0Sb^0 , $InCl$, $HGeCl_3$, GeF_2 , $CsGeCl_3$, $Ge^{\text{II}}Te$, $Pilocarpinum$ -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)

RUNDSCHEAUF

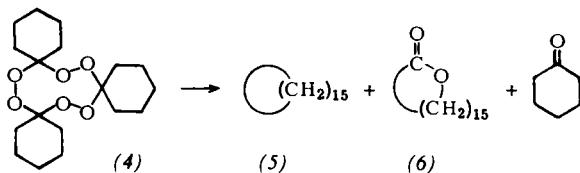
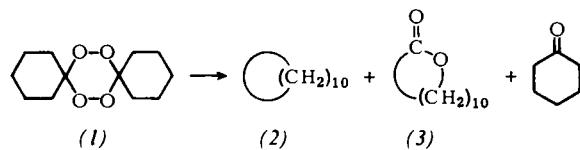
Die direkte Beobachtung der Torsionsschwingung von C_2H_6 , CH_3CD_3 und C_2D_6 im IR-Spektrum gelang *S. Weiss* und *G. E. Leroi* durch Verwendung großer Schichtdicken (10 m) und hoher Gasdrücke (3–7 atm). Die an sich verbotene Schwingung wird unter diesen Bedingungen durch Coriolis-Wechselwirkung mit 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 $2928 \pm 25 \text{ cal/mol.}$ / *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 → Neopentyljodid (28% Ausbeute), Cyclohexan → Cyclohexyljodid (71%), Toluol → Benzyljodid (34%). Tertiärer Wasserstoff wird nicht durch Jod ersetzt. Die Reaktion soll über das Radikal $(CH_3)_3COJOC(CH_3)_3$ verlaufen. / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 808 (1968) / –Kr. [Rd 875]

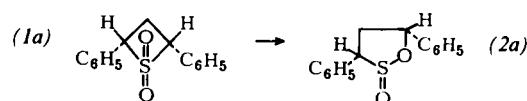
Eine neue allgemeine Synthese makrocyclischer Verbindungen beschreiben *P. R. Story*, *D. D. Denson*, *C. E. Bishop*, *B. C. Clark jr.* und *J.-C. Farine* am Beispiel von (1), dessen Photo-

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 → Cyclododecan, 13-Tridecalacton und Cycloheptanon; dimeres Cyclododecanperoxid → Cyclodocosan, 23-Tricosalacton und Cyclododecan. 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), $F_p = 121,5\text{--}122,5^\circ\text{C}$ (70%



Ausbeute), und (2b), $F_p = 73\text{--}74,5^\circ\text{C}$, 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*-WCl₄ [$P(CH_3)_2C_6H_5$]₂ (aus *cis*-W(CO)₄[$P(CH_3)_2C_6H_5$]₂ und Cl₂) mit NaBH₄ in CH_3OH . Der bei 110–112 °C unter Zersetzung schmelzende Komplex löst sich leicht in organischen Lö-