

Daß die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie des gelben Silylketons niedriger ist als die des farblosen tert.-Butylketons, läßt sich — auf der Basis einer  $\sigma/\pi$ -Separation — somit wie folgt erklären: Der starke induktive Effekt der Trimethylsilyl-Gruppe  $+I_{SiR_3} > +I_{CR_3}$  hebt alle inneren Molekülorbitale an. Dies wird jedoch nur am freien Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffes sichtbar, das orthogonal zum  $\pi$ -System steht und sich in  $\beta$ -Stellung zum Silicium befindet. Die Energien des Grundzustandes und der angeregten Zustände werden demgegenüber durch die gleichzeitig mögliche Elektronenrückgabe  $Si \leftarrow C_{\pi}$  aus dem  $\pi$ -System in leere Atomorbitale des hier  $\alpha$ -ständigen Siliciums gesenkt. Diese Wechselwirkung ist in den angeregten Zuständen wegen der geringeren Energiedifferenz zu den unbesetzten Si-Acceptororbitalen erwartungsgemäß größer. Für die Acceptorfunktion von Trimethylsilyl-Gruppen, die  $\pi$ -Symmetrie aufweisen muß, läßt sich eine Beteiligung unbesetzter Silicium-3d-Atomorbitale diskutieren.

Eingegangen am 5. August 1968 [Z 861]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H. Alt und Dr. H. Seidl  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] Vorgetragen auf dem II. Internationalen Symposium über silizium-organische Verbindungen, Bordeaux, Juli 1968. 13. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. — 12. Mitteilung: H. Bock u. H. Seidl, J. chem. Soc. (London) (B) 1968, im Druck.

[2] A. G. Brook, J. Amer. chem. Soc. 79, 4373 (1957); A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones u. N. R. Davis, ibid. 89, 431 (1967); E. J. Corey, D. Seebach u. R. Freedman, ibid. 89, 434 (1967).

[3] A. G. Brook u. G. J. D. Peddle, J. organometallic Chem. 5, 107 (1966).

[4] A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwarz u. C. M. Warner, J. Amer. chem. Soc. 82, 5102 (1960); A. G. Brook u. J. R. Pierce, Canad. J. Chem. 42, 298 (1964); vgl. auch W. K. Musker u. R. W. Ashby, J. org. Chemistry 31, 4237 (1966); W. K. Musker u. G. L. Larson, J. organometallic Chem. 6, 627 (1966).

[5] D. F. Harnish u. R. West, Inorg. Chem. 2, 1082 (1963); R. West, J. organometallic Chem. 3, 314 (1965).

[6] L. E. Orgel in E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, London 1963, S. 81.

[7] G. J. D. Peddle, J. organometallic Chem. 5, 486 (1966); F. Agolini, S. Klemenko, J. G. Csizmadia u. K. Yates, Spectrochim. Acta (Oxford), Part A 24, 169 (1968).

[8] Vgl. z.B. L. Salem: Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. Benjamin, New York 1966, S. 155.

[9] H. Bock u. H. Seidl, Chem. Ber. 101, 2815 (1968).

[10] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 943 (1967); Chem. Commun. 1967, 1299; J. organometallic Chem. 13, 103 (1968).

[11] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967); vgl. auch F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968).

[12] H. Bock u. H. Seidl, J. organometallic Chem. 13, 87 (1968); J. chem. Soc. (London) (B) 1968, im Druck; J. Amer. chem. Soc. 90 (1968), im Druck.

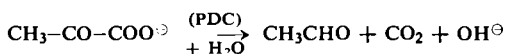
[13] Bei den Phenylketon-Derivaten liegt die CT-Bande im Eigenabsorptionsbereich; deshalb mußten analoge Substanzen herangezogen werden.

[14] K. Yates u. F. Agolini, Canad. J. Chem. 44, 2229 (1966).

## Ein neuer Test zur Bestimmung der Pyruvat-Decarboxylase-Aktivität

Von A. Schellenberger, G. Hübner und H. Lehmann[\*]

Die bei der Pyruvat-Decarboxylase-Reaktion (PDC; 2-Oxo-säure-Carboxylase, EC 4.1.1.1) gemäß



gebildeten Hydroxid-Ionen lassen eine genaue Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit durch pH-Stat-Titration zu. Abbildung 1 zeigt, daß der Säureverbrauch linear mit der Zeit

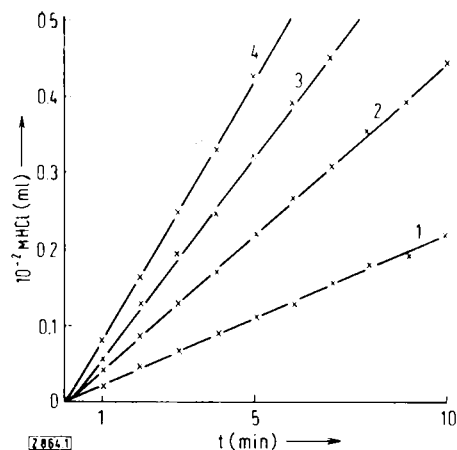


Abb. 1. pH-Stat-Titrationsdiagramme von PDC-Ansätzen unterschiedlicher Enzymaktivität. Kurve 1: 22 I.E.; Kurve 2: 44 I.E.; Kurve 3: 66 I.E.; Kurve 4: 88 I.E.; Ausgangsvolumen = 8 ml; pH = 6,0; Natriumpyruvat-Konzentration = 0,1 M.

zunimmt und daß der Anstieg der Kurven der Enzymkonzentration proportional ist. Bei dem aufgrund der Empfindlichkeit des Tests geringen Umsatz an Pyruvat tritt keine Hemmung der Reaktion durch den entstehenden Acetaldehyd ein. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß in pufferfreien Medien gearbeitet werden kann und damit Salz- und Fremdioneneffekte ausgeschaltet sind. Die im optischen Test nach Holzer<sup>[1]</sup> und im Warburg-Test bestimmten Enzymaktivitäten stimmen mit den im pH-Stat-Test gemessenen Aktivitäten in guter Näherung überein (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich von Messungen der Enzymaktivität.

pH	Enzymaktivität (I.E.)/0,05 ml Standard (ca. 2 mg PDC/ml)		
	pH-Stat-Test	optischer Test	Warburg-Test
5,2	0,29		
5,6	0,70		
6,0	0,88	0,90	0,82
6,4	0,79	0,80	
6,8	0,62	0,62	
7,5	0,16	0,16	

Der pH-Stat-Test kann zwischen pH = 5,2 und 6,8 angewendet werden. Die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Enzymaktivitäten zeigen mit den von Singer und Pensky<sup>[2]</sup> angegebenen Werten gute Übereinstimmung.

Mit dem pH-Stat-Test läßt sich die Decarboxylierungsgeschwindigkeit auch von Substratanalogen wie aliphatischen  $\alpha$ -Ketosäuren und substituierten Phenylglyoxylsäuren bestimmen, die im optischen Test nicht gemessen werden können. Da kein Hilfsenzymssystem benötigt wird, kann man auch in Gegenwart von Produkt arbeiten.

Eingegangen am 29. Juli 1968 [Z 864]

[\*] Prof. Dr. A. Schellenberger, Dr. G. Hübner u. H. Lehmann  
Institut für Biochemie, Chemische Abteilung der Universität  
DDR-401 Halle/Saale

[1] E. Holzer, H.-D. Söling, H. W. Goedde u. H. Holzer in H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S. 602.

[2] T. P. Singer u. J. Pensky, J. biol. Chemistry 196, 375 (1952).

## Synthese von all-L-Gramicidin S<sup>[1][\*\*]</sup>

Von M. Rothe und F. Eisenbeiß[\*]

Wir haben das langgesuchte<sup>[3]</sup> Cyclodecapeptid all-L-Gramicidin S (4) synthetisiert, in dem beide D-Phenylalaninreste des Gramicidins S (aus *Bacillus brevis*) durch den L-Antipoden ersetzt sind<sup>[2]</sup>.