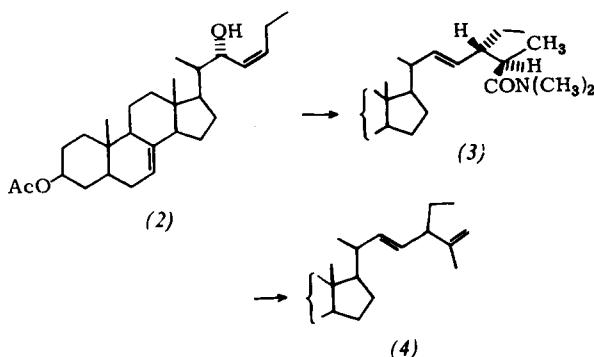


(ca. 90 %) *threo*-(1) (erkennbar an den NMR-Spektren, nachgewiesen durch Lemieux-Abbau und Verseifung zu den Dimethylbernsteinsäuren). Da die Konfiguration der Keten-*O,N*-acetal-Doppelbindung nicht bekannt ist, läßt sich dieses Resultat entweder mit einem sesselförmigen Übergangszustand deuten (vgl.<sup>[3]</sup>, Ketenacetal dann mit Z-Konfiguration), in dem mit *cis*-Butenol als Ausgangsmaterial beide Methylgruppen quasi-axial stünden, oder mit einem wannenförmigen Übergangszustand (Ketenacetal dann mit E-Konfiguration).

Bei der Synthese der Sterinseitenkette von (4) läuft die Umlagerung nahezu stereospezifisch ab. Aus dem  $\Delta^{23}$ -*cis*-Steroidalkohol (2) bildet sich ein praktisch einheitliches



Amid (3), das die *threo*-Konfiguration hat, wenn der Umlagerungsmechanismus dem von Butenol entspricht. Die Konfiguration der Alkoholgruppe in (2) (wahrscheinlich 22 $\beta$ F) muß nach Modellbetrachtungen auf C-24 von (3) übertragen werden. Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> und Cope-Abbau gibt daraus das Sterin, das auch im Kürbis vorkommt. Der zu (2) epimere Alkohol führt zum 24-epimeren Sterin (3).

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Sucrow und Dipl.-Chem. B. Girgensohn  
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] A. E. Wick, D. Felix, K. Steen u. A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* 47, 2425 (1964); D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick u. A. Eschenmoser, *ibid.* 52, 1030 (1969).

[2] W. Sucrow, *Angew. Chem.* 80, 626 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 629 (1968).

[3] P. Vitorelli, T. Winkler, H. J. Hansen u. H. Schmid, *Helv. chim. Acta* 51, 1457 (1968).

### Zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Enzymen

Von G. Talsky (Vortr.) und W. Müller<sup>[\*]</sup>

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer Reihe nativer und modifizierter Enzyme mit ihren Substraten, darunter Lipase<sup>[1]</sup>, Xanthin-Oxidase<sup>[2]</sup>, Urease<sup>[3]</sup>, Papain<sup>[4]</sup>, Trypsin<sup>[5]</sup>, Chymotryp-

sin<sup>[5]</sup> und Ribonuclease, zeigte, daß sich bei genügend kleinen Temperaturintervallen (TKI-Technik) die in der Literatur beschriebenen Abweichungen im Arrhenius-Diagramm, nämlich eine gekrümmte Kurve oder zwei sich schneidende Geraden, in einen Kurvenzug auflösen lassen. Es ist deshalb nicht möglich, in Abwesenheit von Puffer und Salzen für ein Enzym-Substrat-System über einen größeren Temperaturbereich eine einheitliche experimentelle Aktivierungsenergie anzugeben, vielmehr muß man neben praktisch linearen Abschnitten Temperaturgebiete unterscheiden, in denen Temperaturanomalien auftreten.

Durch Variation des Reaktionsmilieus kann man die Bereiche anomalen Temperaturverhaltens verschieben oder zum Verschwinden bringen. Die Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß Enzyme in mehr als nur einer aktiven Konformation existieren, die innerhalb weniger Grade ineinander übergehen können. Unter Annahme eines Gleichgewichtes zwischen jeweils zwei aktiven Formen des Enzyms und einer Kooperativität von 80–100 Bindungen pro Enzymmoleköl läßt sich der experimentelle Verlauf der Kurve gut berechnen. Am Beispiel des Systems Ribonuclease A -- cyclisches Cytidinphosphat sowie RNase-Ribonucleinsäure wird das anomale Temperaturverhalten demonstriert.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Talsky und Dipl.-Chem. W. Müller  
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Patat u. G. Talsky, *Z. Naturforsch.* 22b, 524 (1967); G. Talsky, *ibid.* 22b, 1111 (1967).

[2] G. Talsky u. G. Fink, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 348, 1141 (1967).

[3] G. Talsky u. G. Klunker, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 348, 1372 (1967).

[4] G. Talsky u. J. Maris, *Z. Naturforsch.* 23b, 645 (1968).

[5] G. Talsky, Tagungsberichte der Biophysikalischen Tagung in Baden bei Wien, Verlag der Wiener Medizinischen Akademie, 1968.

### Herstellung und Untersuchung von Zirkoniumphosphataustauschern mit Trenneigenschaften für Lanthanoide und Actinoide

J. Treplan (Vortr.) und H.-J. Born<sup>[\*]</sup>

Auf der Suche nach möglichst strahlenresistenten Ionenaustauschern wurde versucht, das Verfahren von Amphlett so zu variieren, daß die erhaltenen Produkte eine möglichst hohe Ionenaustauschkapazität gegenüber den dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden haben.

Besonders wurde darauf geachtet, die Bedingungen für die Herstellung soweit festzulegen, daß reproduzierbare Produkte hergestellt werden können. Die durch die Variation der Bedingungen entstandenen Zirkoniumphosphatpräparate wurden hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

Für die dreiwertigen Ionen (Testsubstanz Eu<sup>3+</sup>) wurde eine Kapazität von 0.12–1.81 mval/g bei pH = 4 festgestellt. Im Vergleich dazu beträgt die Kapazität für einwertige Elemente zwischen 0.19 und 2.3 mval/g. Diese Werte konnten auch durch potentiometrische Titration bestätigt werden.

Bei chargenweisen Versuchen wurden die Verteilungsverhältnisse einiger Lanthanoiden- und Actinoidenelemente im System Zirkoniumphosphat-HCl bestimmt, wobei die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Säurestärke dem theoretischen Wert entsprach. Es erwies sich als vorteilhaft, bei höheren Temperaturen zu arbeiten.

Zur Strukturaufklärung wurde zunächst das Verhältnis Zr:Phosphat bestimmt, wobei die gravimetrische und die aktivierungsanalytische Methode ein Verhältnis von 1:2 lieferte, was der von Blumenthal vorgeschlagenen Struktur entspricht. Daneben wurden von den einzelnen Präparaten bei 30, 45, 75 und 105 °C der Trockenverlust und die Änderung der Kapazität sowie der Glühverlust zwischen 105 und

1000 °C geprüft. Die Löslichkeitsuntersuchungen mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen ergab einen durchschnittlichen Verlust von 6 %, wenn der Austauscher in der  $\text{NH}_4^+$ -Form vorlag.

Durch Gamma-Bestrahlung am FRM ließen sich erste Werte über die Strahlenbeständigkeit der erhaltenen Präparate erreichen. Überraschenderweise wurde für Bestrahlungszeiten bis 16 h bei einer Dosisleistung von  $10^8$  rad/h für  $\text{Cs}^+$  eine Kapazitätssteigerung bis zu 30 %, je nach Bestrahlungszeit, festgestellt. Die Kapazität gegen Europium dagegen erreicht bei 4 h Bestrahlung ein Maximum, das ebenfalls einer Steigerung von etwa 30 % entspricht, und fällt dann auf den ursprünglichen Wert zurück.

[\*] J. Treplan und Prof. Dr. H.-J. Born  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

## Quantitative Abtrennung mehrerer Spaltprodukte mit Ionenaustauschern

Von *H. Völler* (Vortr.), *H.-J. Born*, *G. Höhlein* und  
*W. Weinländer* [\*]

Wir beschreiben ein Verfahren, mit dem unter Verwendung von Ionenaustauschern mehrere Spaltprodukte aus neutronenbestrahltem  $^{241}\text{Am}$  in einem Trennungsgang abgetrennt und spektroskopisch bestimmt werden können.

Es wurde ein einfacher kombinierter Ionenaustausch trennungsgang mit einer Anionenvorsäule (Dowex 1 $\times$ 8 200–400 mesh) und nachgeschalteter Kationensäule (Aminex, von Biorad Laboratories vertrieben, 15  $\mu\text{m}$  Korngröße) ausgearbeitet. Er umfaßt — in Hinblick auf das Arbeiten in einem Handschuhkasten — nur wenige und unkomplizierte Arbeitsschritte. Dazu waren umfangreiche Untersuchungen über Elutionsbedingungen und deren Einflußgrößen sowie über Arbeitsweisen nötig. Es wurden zur Optimierung der Trennungsschritte Reihenuntersuchungen, z. B. über die Einflüsse der Korngröße des Austauschers, der Fließgeschwindigkeit der Elutionslösung, der Säulenbeladung mit Trägermengen sowie der Säulenkonstruktion auf die Trennungen unternommen. Das Trennverfahren ist mit einer Mischung der Radionuklide  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{110\text{m}}\text{As}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{115}\text{Cd}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{154}\text{Eu}$  und  $^{140}\text{La}$  in Tracermengen getestet worden.

Am Anionenaustauscher werden  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  quantitativ,  $^{106}\text{Ru}$  zum größten Teil (bis 98 %) im stark oxalsauren Medium absorbiert. Die übrigen Nuklide laufen quantitativ durch und werden auf der anschließenden Kationensäule festgehalten. Vom Anionenaustauscher können Zirkonium und Niob durch eine Mischung aus stark verdünnter Oxalsäure und verdünnter Salpetersäure selektiv desorbiert werden. Das Ruthenium der Anionensäule erscheint mit verdünnter Natronlauge oder hochkonzentrierter Salzsäure im Auslauf, wobei die Natronlauge aufgrund ihrer günstigeren Elutionsbande (größere Symmetrie, geringere Breite) der Salzsäure vorzuziehen ist. An der Aminex-Austauschersäule wird eine Gruppentrennung der ein-, zwei- und dreiwertigen kationischen Spaltprodukte mit Salpetersäure durchgeführt. Wegen des kleinen Korndurchmessers des Aminexharzes sind die Elutionsbanden der Nuklide sehr schmal, und bei geeigneten Elutionsbedingungen ist bereits eine verhältnismäßig gute Trennung der Elemente innerhalb der einzelnen Gruppen möglich.

Die große Menge des Targetmaterials  $^{241}\text{Am}$  gegenüber den Spaltprodukten führt bei der Lanthanoiden-Actinoiden-Gruppe zu einer breiten Americiumbande, die die Nachbar-elutionsbanden stark überlappt. Dies wird durch Oxidation des Am zu  $\text{Am}^V$  vermieden, dessen Elutionsbande nun später erscheint.

Die wichtige Gruppe der Lanthanoiden wird am Kationenaustauscher Aminex mit  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure durch eine „pH-Gradienten-Trennung“ unterteilt.

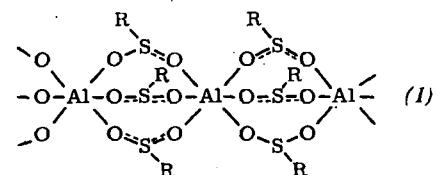
Die Untersuchungen wurden in einem eigens eingerichteten Handschuhkasten durchgeführt. Er wurde mit einer  $\gamma$ - und einer  $\alpha$ -( $\beta$ )-Durchflußmeßeinrichtung zur Verfolgung der Elutionen sowie Ausschleus-Vorrichtungen versehen, die es gestatten, die anfallenden Nuklidfraktionen kontaminationsfrei zur Spektroskopie zu entnehmen.

[\*] Dipl.-Chem. H. Völler, Prof. Dr. H.-J. Born,  
Dr. G. Höhlein und Dipl.-Phys. W. Weinländer  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

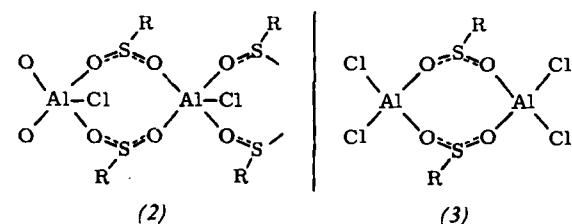
## Zur Spaltung von Aluminium-, Gallium- und Indium-Kohlenstoff-Bindungen mit $\text{SO}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{COS}$ und $\text{CS}_2$

Von *J. Weidlein* [\*]

Die Umsetzung von Trialkylaluminium oder dessen Äther-Addukten mit gasförmigem oder flüssigem  $\text{SO}_2$  führt zu Alkansulfinaten des Aluminiums. Dabei werden unter stark positiver Wärmetönung alle drei  $\text{Al}-\text{C}$ -Bindungen gesprengt. Es entstehen rein weiße, in organischen Lösungsmitteln völlig unlösliche hochpolymere Festkörper, deren hydrolytische Zersetzung in guten Ausbeuten (auf andere Weise nur schwer synthetisierbare) Alkansulfinsäuren liefert<sup>[1]</sup>. Nach den IR-Spektren kann Struktur (1) mit sechsfach koordinierten Al-Atomen und  $-\text{O}-\text{SR}-\text{O}-$ -Brücken postuliert werden.



Halogen- oder pseudohalogen-monosubstituiertes Dialkylaluminium ( $R_2AlX$  mit  $R = CH_3, C_2H_5$  und  $X = Cl, Br, SCN$ ) reagiert mit  $SO_2$  unter Bildung weißer, hygroskopischer Festkörper, die sich in unpolaren Lösungsmitteln nicht, dagegen gut in flüssigem Schwefeldioxid lösen. Alkylaluminiumdihalogenide ( $RAlHal_2$  mit  $R = CH_3, C_2H_5$  und  $Hal = Cl, Br$ ) lassen sich mit  $SO_2$  zu hochviskosen, farblosen, thermisch empfindlichen und hygroskopischen Ölen umsetzen, die sich auch in organischen Lösungsmitteln lösen (in Benzol dimer). IR- und Ramanspektren der Verbindungen sind mit den Strukturen (2) und (3) vereinbar.



Trialkylgallium<sup>[2]</sup> und -indium reagieren mit SO<sub>2</sub> nur unter Spaltung einer Metall-C-Bindung. Es entstehen dimere, in organischen Lösungsmitteln lösliche, flüssige oder feste Dialkylmetall-alkansulfinate, die nach den Schwingungsspektren (IR und Raman) sowie <sup>1</sup>H-NMR-Messungen achtgliedrige, vermutlich nur wenig gewellte Ringerüste ähnlich (3) haben. Halogensubstituierte Organogallium- oder -indiumverbindungen reagieren mit SO<sub>2</sub> nicht.

Gasförmiges  $\text{CO}_2$  vermag (bei Normaldruck und erhöhter Temperatur) bei Trialkylaluminium, -gallium und -indium nur eine Metall-C-Bindung zu sprengen. Während sich bei Ga und In jeweils nur dimere *Dialkylmetallcarbonsäurederivate* bilden, können beim Al auch Trimere und höhere Oligomere isoliert werden. Ausschließlich dimere Produkte erhält man bei der Reaktion der Trialkylverbindungen (oder deren