

620—600 cm⁻¹ (z. B. für (2a) in CCl₄: $\nu_{as}(\text{CS}_2) = 1146 \text{ ss}$, $\nu_s(\text{CS}_2) = 619 \text{ cm}^{-1} \text{ sst}$). Spektroskopische und Röntgen-Strukturdaten ergeben für (1a)—(2f) pseudo-okaedrische Umgebung des Metalls mit (pseudo)-C_{2v}-Symmetrie. Aus den ¹H-NMR-Spektren geht insbesondere hervor, daß nur bei der Umsetzung von C₆H₅CH₂Re(CO)₅ mit CS₂ ein Isomerengemisch entsteht, das sich aus (2e) und einem Tolyldithiocarboxylato-Derivat zusammensetzt.

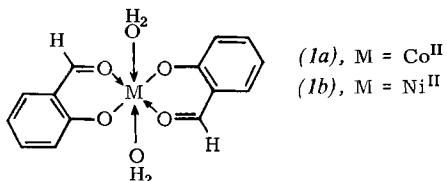
Die hier beschriebenen Dithiocarboxylato-Komplexe erweisen sich als reaktiv. So läßt sich z. B. (2b) bei 80 °C in Benzol mit P(C₆H₅)₃ unter CO-Eliminierung in das stabile, orangefarbene *cis*-C₆H₅C(S)SRe(CO)₃P(C₆H₅)₃ (Zers.-P. 190 °C) überführen.

Eingegangen am 19. Mai 1970 [Z 229]

Oxidation des Liganden Salicylaldehyd in Kobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen^[**]

Von Hans G. Biedermann und Karl E. Schwarzhans^[*]

Bis(salicylaldehydato)-diaquo-kobalt(II) (1a) reagiert mit Pyridin^[1] sowie auch mit anderen ungesättigten Heterocyclen^[2] unter Verdrängung der beiden in *trans*-Stellung im pseudo-okaedrischen Komplex angeordneten Wassermoleküle.



Die entsprechende Reaktion mit Morphin im Überschuß unter Inertgas (N₂) ergibt ebenfalls unter Austausch der neutralen Liganden ein tiefrotes 1 : 2-Addukt. Ohne Inertgas-Schutz verfärbt sich jedoch die Reaktionslösung von tiefrot nach rotbraun; wesentlich schneller tritt diese Farbänderung an der Luft beim Erhitzen auf etwa 120 °C, und wenn nur Morphin als Lösungsmittel zugegen ist, ein. Die Überprüfung der Suszeptibilität einer solchen Lösung nach der Methode von Evans^[3] zeigt, daß dabei das Zentralmetallion nicht oxidiert wird: Das magnetische Moment des Ausgangs- und das des isolierten Produktkomplexes wurde zu $\mu_{eff} =$

4.8 μ_B bestimmt. Läuft die Umsetzung von (1a) mit Morphin in CHCl₃-Lösung bei Raumtemperatur unter Luftzutritt ab, so werden während 48 Std. 3.4 mol Wasser freigesetzt (H₂O-Bestimmung nach K. Fischer) und gleichzeitig 0.7 bis 0.8 mol Sauerstoff pro mol (1a) aufgenommen (die O₂-Aufnahme wurde volumetrisch gemessen).

Bei der Zersetzung des Oxidationsproduktes mit 6 n HCl wird Salicylsäuremorpholid, beim Verseifen mit 6 n KOH und anschließender Spaltung mit 6 n HCl in bis zu 40-proz. Ausbeute [bez. auf (1a)] Salicylsäure erhalten. Der Produktkomplex Bis(salicylsäuremorpholidato)-bis(morpholin)-kobalt(II) wurde ebenso wie die aus seinem schonenden Abbau hervorgehenden Folgeprodukte durch Elementaranalyse, Bestimmung des Schmelz- oder Zersetzungspunktes und aufgrund der ¹H-NMR- und IR-Spektren identifiziert.

Die bemerkenswerte Oxidierbarkeit der Aldehydfunktion im Komplex (1a) durch Luftsauerstoff kann damit erklärt werden, daß, durch die Delokalisierung der ungepaarten Elektronen des Zentralmetallions in die Liganden, gerade an der Aldehydgruppe eine sehr hohe Spindichte vorhanden ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von Bis(salicylaldehydato)-bis(pyridin)-kobalt(II) findet sich z. B. das C(O)H-Signal bei —365 ppm relativ zu TMS^[4]. Gibt man einen Überschuß an Morphin zu einer Lösung dieses Komplexes und schüttelt sie an der Luft, so ist nach kurzer Zeit das Signal des Aldehydprotons nicht mehr nachweisbar. Die NMR-Spektroskopie erlaubt also Aussagen über reaktive Zentren in solchen Komplexverbindungen. Analoge Komplexe mit ähnlichen NMR-Parametern sollten die gleiche Reaktion zeigen. Dies konnten wir bereits für Bis(salicylaldehydato)-diaquo-nickel(II) (1b) bestätigen.

Eingegangen am 20. Mai 1970 [Z 230]

[*] Doz. Dr. K. E. Schwarzhans und
Dipl.-Chem. H. G. Biedermann
Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. P. Fritz, W. Gretner, H. J. Kel' er u. K. E. Schwarzhans, Z. Naturforsch. 23b, 906 (1968).

[2] H. G. Biedermann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1969.

[3] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1959, 2003.

[4] W. Gretner, Dissertation, Technische Hochschule München 1969.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Proteinfraktionierungen in Polyacrylamid und die Anwendung auf die genetische Analyse bei Pflanzen

Von Hermann Stegemann^[*]

Die zur Zeit besten Trennungen von geladenen Makromolekülen gelingen in Gelen aus vernetztem Polyacrylamid (PAA) als Träger. Bei der PAA-Elektrophorese ist für die Wanderrungsstrecke sowohl die Ladung als auch die Größe des Moleküls entscheidend; die Weglänge ist eine Funktion der Zeit.

Bei einer Elektrofokussierung (in PAA-Gel mit Ampholine®) ist nach Einstellung des pH-Gradienten der Ort der fokussierten Amphylyte konstant (in der Praxis ist eine leichte kationische Wanderung der Ampholine® zu beobachten), die Proteine, Nucleinsäuren usw. trennen sich nach ihren isoelektrischen Werten.

Fokussiert man Proteine in einem PAA-Stab und legt zur anschließenden Elektrophorese diesen Stab waagerecht auf die 3-mm-Stirnseite einer 13 × 18 cm großen PAA-Platte, so starten Proteine gleicher Ladung in die Gel-Matrix und werden nach der Molekülgröße getrennt. Diese „Mapping“ be-

nannte Technik liefert „Landkarten“ von Proteinflecken und dürfte die derzeit schnellste und trennschärfste Methode sein, um derartige Mischungen zu charakterisieren. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 0.5 Mikrogramm Protein oder Bruchteilen von Nanogramm Phosphorylase nach unserer Primertechnik; in einer bald handelsüblichen Apparatur für Schichtdicken zwischen 1 und 16 mm kann bis zu 1 g Gemisch analysiert werden. Das absolute Molekulargewicht wird — nach Maizel — in PAA an Proteinen ermittelt, die in einem neuen kontinuierlich arbeitenden Mikrodialyse-Apparat mit Dodecylsulfat beladen werden.

Die Knollenproteine der Kartoffel haben Molekulargewichte zwischen 20000 und 25000; die Verteilung der Ladung und des Molekulargewichts ist genetisch bedingt (worauf sich eine Sortendiagnose begründen läßt). Die Mapping-Methode ermöglicht es, auch sehr nahe verwandte Kreuzungen zu differenzieren.

[GDCh-Ortsverband Bonn, am 26. Mai 1970] [VB 242]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Stegemann
Institut für Biochemie der Biologischen Bundesanstalt
33 Braunschweig, Messeweg 11