

12.1 eV im PE-Spektrum von (3) mit hoher Wahrscheinlichkeit und in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage dem Orbital $b_1(\pi)$ zuzuordnen. Es sei allerdings bemerkt, daß die zweite Bande im Spektrum von (3) nicht wie im Falle des Azomethans die für die N=N-Bindung typische Feinstruktur aufweist^[2, 3]. Ein möglicher Grund dafür mag darin liegen, daß das $b_1(\pi)$ -Orbital sich auch weitgehend über die C—CH₃-σ-Bindungen erstreckt, so daß bei der Relaxation des Radikal-Kations (3)⁺ — nachdem das Photoelektron $b_1(\pi)$ verlassen hat — auch die niedrigfrequenten totalsymmetrischen Normalschwingungen der CH₃—C—CH₃-Einheit angeregt werden.

Die beiden Orbitale $b_2(\sigma)$ und $a_1(\sigma)$ in (1), die aus den Walsh-e'-Orbitalen hervorgegangen sind, entsprechen den Orbitalen $b_2(n_-)$ und $a_1(n_+)$ von (2) und von (3). In den beiden letztgenannten Verbindungen sind die ursprünglichen C—C-σ-Orbitale sehr stark mit den Linearkombinationen n_- und n_+ gemischt. Dies und die gegenüber (1) zusätzliche Verkürzung des Abstands zwischen den Zentren 1 und 2 vergrößert die für (1) gefundene Aufspaltung $\epsilon(b_2(\sigma)) - \epsilon(a_1(\sigma))$.

Während diese Differenz für (1) den Wert 1.7 eV annimmt, findet man für 3,3-Dimethyl-diazirin

$$\Delta = \epsilon(b_2(n_-)) - \epsilon(a_1(n_+)) = 3.55 \text{ eV}$$

Gestützt auf die theoretischen Ergebnisse wurde schon früher darauf hingewiesen^[3], daß die Orbitale der „einsamen“ Elektronenpaare ($a_1(n_+)$ und $b_2(n_-)$) im Falle des Azomethans weitgehend über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Die für (2) und (3) aus dem MINDO/2-Modell hergeleiteten Resultate erlauben den Schluß, daß hier in dieser Hinsicht noch wesentlich extremere Verhältnisse vorliegen. Tatsächlich ergeben die Berechnungen, daß die beiden Elektronen im Orbital $b_2(n_-)$ von (3) nur zu 56% an den beiden Stickstoffatomen lokalisiert sind. Im Falle des tieferliegenden Orbitals $a_1(n_+)$ erniedrigt sich dieser Wert sogar auf 43%. In Anbetracht dieser Zahlen verliert der Begriff des „einsamen“ Elektronenpaares weitgehend seinen Sinn. Auch für die Deutung anderer Eigenschaften solcher Systeme ist es demnach wichtig, sich darüber Rechenschaft zu geben, daß auch Elektronenpaare, in Anlehnung an moderne Formen des Zusammenlebens, die Kommune der Zweisamkeit vorziehen^[8].

Eingegangen am 3. August 1970 [Z 282]

[*] Dr. E. Haselbach und Prof. Dr. E. Heilbronner
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck und Dipl.-Chem. W. Seitz
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[1] 16. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. — 15. Mitteilung: R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 11 (1970).

[2] E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

[3] E. Haselbach u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 684 (1970).

[4] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach ibid., im Druck.

[5] M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg u. G. B. Ellison, J. Chem. Phys. 51, 45 (1969).

[6] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

[7] A. D. Walsh, Nature 159, 167, 712 (1947); Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).

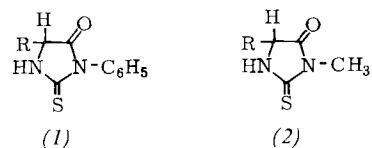
[8] E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz, noch unveröffentlicht.

[9] Zu weiteren Berechnungen der Elektronenstruktur des Diazirins sei auf R. Hoffmann, Tetrahedron 22, 539 (1965), sowie E. Kochanski u. J. M. Lehn, Theoret. Chim. Acta 14, 281 (1969), verwiesen.

Gaschromatographische Identifizierung von Thiohydantoinen aus dem Abbau von Peptiden und Proteinen^[**]

Von Harald Tschesche, Rainer Obermeier und Sigrid Kupfer^[*]

Nachdem der Edman-Abbau zur stufenweisen Sequenzermittlung von Peptiden und Proteinen weitgehend schematisiert und sogar automatisiert werden konnte^[1], fehlte bislang noch ein einfaches Verfahren (vgl.^[2]) zur Identifizierung der meist in Form von Phenylthiohydantoinen (1) abgespaltenen Aminosäuren. Der gaschromatographischen Identifizierung stand die Zersetzung und geringe Flüchtigkeit der Verbindungen (1) entgegen^[3], die nur zum Teil durch Silylierung überwunden werden konnte^[4].



Wir haben gefunden, daß sich die Methylthiohydantoinen (2) für die gaschromatographische Identifizierung eignen. Mit Ausnahme von Arginin und Histidin sind alle natürlich vorkommenden Aminosäuren in Form ihrer Methylthiohydantoinen gaschromatographierbar, einschließlich Phe, Asn, Gln, Tyr und Trp; His ist nach Methylierung oder Silylierung zu erfassen. Trennung und Identifizierung von Leucin und Isoleucin bereiten keine Schwierigkeiten. Von Ser und Thr wurden die dehydratisierten Derivate dargestellt und identifiziert (s. Tabelle). Vorversuche legen die Möglichkeit der Kopplung mit automatisch arbeitenden Sequenatoren nahe^[6].

Zur Charakterisierung der Methylthiohydantoine (2) dienen ihre Massenspektren (s. Tabelle).

Tabelle. Nachweis natürlich vorkommender Aminosäuren in Form ihrer Methylthiohydantoinen (2). Varian Gaschromatograph 1520 mit linearer Temperaturprogrammierung von 4 °C/min, Starttemperatur 130 °C, 2m-Säule 1/4 Zoll, 5% OV-1 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 50 ml He/min.

Amino-säure	Austritts-temperatur (°C)	Rel. Reten-tionszeit (min)	m/e [5]
Ala	152	6.3	144
Gly	157	7.6	130
Ser [a]	157	7.65	142
Val	164	10.0	172
Thr [a]	178	12.7	156
Ile	190	15.4	186
Leu	190	16.0	186
Pro	206	19.6	170
Met	208	19.9	204
Phe	208	20.1	220
Asn	231	24.5	187
Gln	241	26.8	201
Tyr	252	28.5	236
Trp	277	34.8	259

[a] Dehydratisierte Verbindung.

Arbeitsvorschrift:

1–5 µmol Peptid, gelöst in 0.5 ml Pyridin (spektralrein) oder Pyridin/Wasser (1:1), wurden unter Stickstoff bei 0 bzw. 40 °C für 60–90 min mit 10 mg Methylisothiocyanat in einem Mikrokölbcchen am Rotationsverdampfer gekuppelt. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Reagens wurde im Vakuum entfernt. Nach wiederholter Extraktion mit Toluol wurde der Rückstand zur Abtrennung des Dimethylthioharnstoffs mit Essigester verrieben und das Carbamylpeptid abzentrifugiert. Diese Prozedur wurde einmal wiederholt. Zur Abspaltung und Cyclisierung dienten Trifluoressigsäure oder Heptafluorbuttersäure bei

50 °C (45 min). Während mit Trifluoressigsäure die Methylthiohydantoine von Ser und Thr teilweise dehydratisiert anfallen, erhielten wir mit Heptafluorbuttersäure nur die dehydratisierten Derivate. Die abgespaltenen Derivate (2) wurden nach Abziehen der Säure und wiederholtem Nachdestillieren von Toluol im Vakuum getrocknet und mit Essigester extrahiert. Das Restpeptid kann zum nächsten Abbau eingesetzt werden.

Eingegangen am 17. August 1970 [Z 268]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Tschesche, Dr. R. Obermeier und S. Kupfer
Laboratorium für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstr. 16

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Eine Arbeit mit gleicher Zielsetzung wurde uns erst jetzt bekannt: *M. Waterfield u. E. Haber*, *Biochemistry* 9, 832 (1960).

[1] P. Edman, *Europ. J. Biochem.* 1, 80 (1967); vgl. *M. von Wilm*, *Angew. Chem.* 82, 304 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 267 (1970).

[2] Ältere Verfahren s. *W. A. Schroeder* in *C. H. W. Hirs: Methods in Enzymology*. Academic Press, New York 1967, Bd. 11, S. 445; *F. Weygand*, Vortrag beim Anniversary Meeting der Chemical Society, Exeter 1967; *F. Weygand*, *Z. Anal. Chem.* 243, 2 (1968); *H. Tschesche, E. Wachter, S. Kupfer u. K. Niedermeier*, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 350, 1247 (1969); *H. Tschesche u. E. Wachter*, *Europ. J. Biochem.* 16, 187 (1970); *F. Weygand u. R. Obermeier*, noch unveröffentlicht.

[3] *J. J. Pisano, W. J. A. Vanden Heuvel u. E. C. Horning*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 7, 82 (1962).

[4] *R. A. Harman, J. L. Patterson u. W. J. A. Vanden Heuvel*, *Anal. Biochem.* 25, 452 (1968); *J. J. Pisano u. T. J. Bronzert, J. Biol. Chem.* 244, 5597 (1969).

[5] *F. F. Richards, W. T. Barnes, R. E. Lovins, R. Salomone u. M. D. Waterfield*, *Nature* 221, 1241 (1969).

[6] Über entsprechende Untersuchungen in Zusammenarbeit mit der Fa. Beckman Instruments GmbH wird gesondert berichtet.

Darstellung und Eigenschaften einer kristallinen Verbindung $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 6-8$ Äthylendiamin^[*]

Von Dieter Kummer und Lothar Diehl^[*]

Vor nahezu 40 Jahren gelang *Zintl* und Mitarbeitern^[1] der Nachweis einer Klasse von intermetallischen Verbindungen, die die Eigenschaft haben, sich in flüssigem Ammoniak salzartig zu lösen. Zu ihnen gehören Na_4Sn_9 , Na_4Pb_9 und Na_3Sb_7 , die in Lösung in Form von Na^+ -Kationen und komplexen Anionen wie Pb_9^{4-} vorliegen. *Zintl* schlug daher für diese Verbindungen die Bezeichnung „polyanionige Salze“ vor.

Trotz des Interesses, das diese Verbindungen durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften hervorgerufen haben, konnten sie bisher nicht näher charakterisiert werden, da es nicht gelang, sie aus ihren ammoniakalischen Lösungen in fester, kristalliner Form zu isolieren. Beim Abziehen des NH_3 tritt Zerfall in metallische Legierungsphasen gleicher Zusammensetzung ein, bei denen die (unbekannte) Komplexstruktur der in Lösung vorliegenden Polyanionen nicht mehr erhalten ist.

Wir konnten jetzt durch Verwendung anderer Amine als Lösungsmittel die Verbindung Na_4Sn_9 in fester, kristalliner Form darstellen. Unsere Untersuchungen ergaben, daß Legierungen von Natrium und Zinn im Atomverhältnis 2:4 bis 2:5 (erhalten durch Zusammenschmelzen der Komponenten) außer in NH_3 auch in Äthylendiamin (en), sym. *N*-Dimethyläthylendiamin, Diäthylentriamin oder Triäthylentetramin mit intensiv rotbrauner Farbe löslich sind, nicht dagegen in $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder Tetramethyläthylendiamin. Die Lösungen entsprechen in Farbe und Metallzusammensetzung (stets Na_4Sn_9) den von *Zintl* beschriebenen Ammoniaklösungen. Bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit

sind sie praktisch unbegrenzt beständig. Auch bei längerem Erwärmen auf 100 °C tritt keine Zersetzung ein.

Aus diesen Lösungen lassen sich mit Äthern die Metallverbindungen ausfällen. So erhält man aus einer Äthylendiaminlösung durch Zugabe von Diäthylenglykolmonoäthyläther (Monoglym) rotbraune Kristalle der Zusammensetzung $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 6-8$ en, die ein charakteristisches linienreiches Debyeogramm zeigen.

Die Abbausotherme dieser Verbindung bei 58 °C weist Stufen bei den Zusammensetzungen $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 8$ en ($p = 24$ mm), $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 6$ en ($p = 7$ mm), $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 4$ en ($p = 4$ mm) und Na_4Sn_9 auf. Im $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 8$ en sind zwei Äthylendiaminmoleküle so locker gebunden, daß sie beim Ausfällen der Verbindung durch den Äther teilweise ausgewaschen werden. Aus diesem Grund liegt der Äthylendiamingehalt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 6 und 8. Die einzelnen Stufen weisen jeweils eigene charakteristische Debyeogramme auf. Dabei ist interessant, daß sich auch das äthylendiaminfreie schwarzgraue Na_4Sn_9 von der Ausgangslegierung unterscheidet. Vorsichtiges Entfernen des Äthylendiamins führt also nicht zur Rückbildung des Ausgangsmaterials. Schmilzt man jedoch das Na_4Sn_9 , so bricht seine Struktur zusammen, und man erhält die metallische Ausgangslegierung zurück (Debyeogramm), die keine einheitliche Phase darstellt und u.a. auch Zinn enthält.

Magnetische Messungen stützen diese Befunde. Während die Ausgangslegierung Paramagnetismus aufweist, sind das äthylendiaminhaltige und das äthylendiaminfreie Na_4Sn_9 diamagnetisch. Nach dem Schmelzen ist das diamagnetische Na_4Sn_9 wieder paramagnetisch.

	χ_g (cm ³ /g) ± 0.10 bei 25 °C [2]
Na/Sn-Legierung 4:10	+4.337 · 10 ⁻⁶
$\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 6$ en	-0.604 · 10 ⁻⁶
Na_4Sn_9	-0.488 · 10 ⁻⁶
Na_4Sn_9 (geschmolzen)	+1.183 · 10 ⁻⁶

Die Unterschiede in den Werten von Ausgangslegierung und geschmolzenem Na_4Sn_9 sind auf Unterschiede in der Zusammensetzung zurückzuführen.

Das ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrum^[2] von $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 6$ en (Absorber, Aufnahmetemperatur 4.2 °K) besteht aus einer Absorptionslinie (Isomerieverschiebung $\delta = +0.15$ mm/s gegenüber α -Sn, Halbwertsbreite $\Gamma = 1.90$ mm/s, Quelle Mg_2Sn , $\delta = -0.25$ mm/s gegenüber α -Sn). Eine Quadrupolaufspaltung ist nicht nachweisbar. Dieses Ergebnis läßt keine eindeutige Aussage über die Struktur zu. Gerade beim Zinn sind einige Verbindungen bekannt, bei denen entgegen der Erwartung keine Quadrupolaufspaltung nachweisbar ist und die trotz chemisch verschiedener Sn-Atome nur eine Mößbauerlinie aufweisen^[3]. Versuche, durch ¹¹⁹Sn-Kernresonanzmessungen der Lösungen in Äthyl-

[*] Doz. Dr. D. Kummer und Dipl.-Chem. L. Diehl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

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

[1] E. Zintl, J. Goubeau u. W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* (A) 154, 1 (1931); E. Zintl u. A. Harder, *ibid.* (A) 154, 47 (1931); E. Zintl u. W. Dullenkopf, *ibid.* (B) 16, 183 (1932); E. Zintl u. H. Kaiser, *Z. anorg. allg. Chem.* 211, 113 (1933).

[2] Wir danken Herrn Dr. E. Wachtel, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, für die magnetischen Messungen und Herrn Dr. G. Ritter, Physikalisches Institut der Universität Erlangen, für die Aufnahme des ¹¹⁹Sn-Mößbauer-Spektrums.

[3] T. C. Gibb u. N. N. Greenwood, *J. chem. Soc. (A)* 1966, 43.

[4] A. Hershaft u. J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 2, 979 (1963).

[5] D. Britton, *Inorg. Chem.* 3, 305 (1964).

[6] J. Strähle, L. Diehl u. D. Kummer, unveröffentlicht.