

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.

diamin Aufschluß über den Aufbau des Na_4Sn_9 zu erhalten, blieben ohne Ergebnis, da keine Absorption auftritt.

Die beschriebenen Daten, insbesondere der relativ hohe Diamagnetismus, stimmen jedoch mit der Annahme eines (Sn_9^4) -Polyeders (trigonales Prisma mit seitlich aufgesetzten Pyramiden) überein. Diese Struktur wurde für die elektronisch gleichartige Baugruppe Bi^{5+} des $\text{Bi}_2\text{Cl}_{28}$ gefunden^[4] und für das Na_4Sn_9 und Na_4Pb_9 aus Analogiegründen vermutet^[5]. Eine endgültige Lösung dieser Frage wird erst nach einer Röntgenstrukturuntersuchung möglich sein, die in Arbeit ist (Röntgendiffraktionsdaten der Elementarzelle: monoklin, Raumgruppe C 2/c, Z = 8 bei Annahme von (Sn_9^4) -Baugruppen in Verbindung mit der experimentell bestimmten Dichte von $2.05 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$, Gitterkonstanten: $a = 20.17 \text{ \AA}$, $b = 11.64 \text{ \AA}$, $c = 39.36 \text{ \AA}$, $\beta = 90.61^\circ$)^[6].

Eingegangen am 24. August 1970 [Z 272]

Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie biologisch aktiver Cysteinpeptide^[**]

Von Günther Jung, Eberhard Breitmaier, Wolfgang Voelter, Toni Keller und Christian Tänzer^[*]

Direkte Aussagen über das Kohlenstoffgerüst großer organischer Moleküle mit Hilfe der Kernresonanz scheiterten bisher an der mit 1.1 % sehr kleinen natürlichen Konzentration des ^{13}C -Isotops. Die Fourier-Transformation akkumulierter Impulsinterferogramme löst dieses Problem, indem sie trotz geringer Kernkonzentration innerhalb kurzer Zeit auswertbare ^{13}C -NMR-Spektren ergibt.

Die Ergebnisse unserer Fourier-Transform- ^{13}C -Messungen an Aminosäurederivaten^[1] mit natürlichem ^{13}C -Gehalt sowie früherer Messungen an ^{13}C -angereicherten Aminosäuren^[2] gegen Tetramethylsilan als externen Standard lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die ^{13}C -Carbonylsignale der Carboxy-, Ester-, Amid-, Hydrazid- und Peptidgruppen erscheinen zwischen -185 und -170 ppm . Acylschutzgruppen wie Benzyloxycarbonyl- und tert.-Butyloxycarbonyl- werden durch Signale zwischen -160 und -150 ppm charakterisiert.
- Die $^{13}\text{C}_\alpha$ -Signale der Aminosäuren erscheinen zwischen -65 und -40 ppm . Sie hängen charakteristisch von der Seitenkette ab.
- Die $^{13}\text{C}_\beta$ -Signale von Aminosäuren erscheinen zwischen -70 und -15 ppm und werden von Heterosubstituenten wie $-\text{SH}$ und $-\text{OH}$ stark beeinflußt.
- Die ^{13}C -Signale aromatischer Ringe in der Seitenkette liegen zwischen -140 und -120 ppm .

Die ^1H -rauschentkoppelten 22.63-MHz-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren des Glutathions und seiner oxidierten

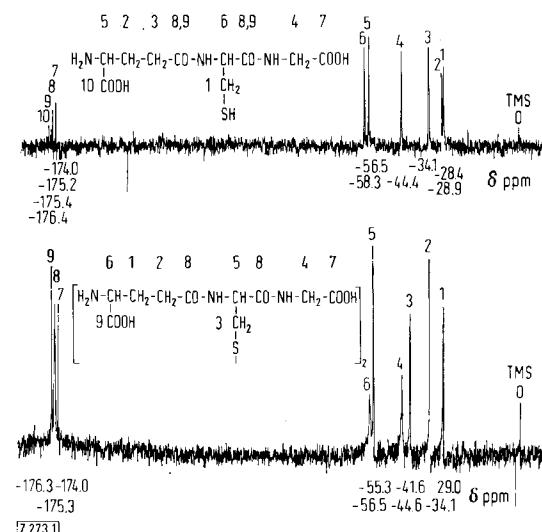


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von Glutathion (oben) und seiner oxidierten Form (unten).

Form (Abbildung 1) wurden gegen externes TMS an einem Bruker-HX-90-Multikernspektrometer bei 25°C in 0.2 M wäßrigen Lösungen aufgenommen. Bei einer Pulsbreite von $40 \mu\text{s}$ wurden 4000 Durchgänge zu je 0.4 s akkumuliert, woraus sich eine Meßzeit von weniger als 30 min ergibt. Beide Beispiele (Abbildung 1) zeigen, wie zwanglos die Zuordnung der ^{13}C -Spektren von Polypeptiden aus den ^{13}C -Daten von Aminosäuren und deren Derivaten folgt.

So lassen sich die Carboxysignale der beiden Peptide durch Vergleich mit Glutaminsäure (-175.6 ppm) und Glycin (-173.5 ppm) zuordnen. Im Bereich der Carbonylresonanz liegen ferner die Signale der beiden Peptidgruppen, die im Glutathion aufgelöst sind (-175.2 und -175.4 ppm), in der oxidierten Form dagegen zusammenfallen (-175.3 ppm). Ein weiterer Vergleich der Spektren des Glutathions und seiner oxidierten Form zeigt, daß die ^{13}C -Signale der Methylengruppen der Glutaminsäure (C_β : -29.0 ; C_γ : -34.1 ppm) und des Glycins (-44.6 ppm) in beiden Peptiden nahezu gleich sind.

Das wichtigste Ergebnis unserer Messungen sind die großen Unterschiede der chemischen $^{13}\text{C}_\alpha$ - und $^{13}\text{C}_\beta$ -Verschiebungen des Cysteins und Cystins im Glutathion bzw. seiner oxidierten Form: Das ^{13}C -Signal des dem Schwefel benachbarten C_β verschiebt sich beim Übergang vom Glutathion ($-\text{CH}_2-\text{SH}$) zur oxidierten Form ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$) um 13 ppm nach tieferem Feld, das ^{13}C -Signal des C_α verschiebt sich um 3 ppm nach höherem Feld. Eine weitere Erhöhung der Oxidationsstufe hat eine noch größere Verschiebung zur Folge. So liegt das ^{13}C -Signal des C_β in der Cystinsäure ($-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$) mit -52 ppm um ca. 24 ppm bei tieferem Feld als das entsprechende Signal des Cysteins, während das $^{13}\text{C}_\alpha$ -Signal der Cystinsäure um ca. 5 ppm bei höherem Feld liegt.

Diese Unterschiede erschließen eine neue Möglichkeit, die Struktur von Cysteinpeptiden ohne Substanzverlust aufzuklären. So könnten wir das ^{13}C -Signal der $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2$ -Gruppierung bei -41.6 ppm auch in den Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren der Peptidhormone Oxytocin, Vasopressin und Insulin erkennen.

Eingegangen am 26. August 1970 [Z 273]

[*] Dr. G. Jung, Dr. E. Breitmaier, Dr. W. Voelter^[**]
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33
T. Keller, Dr. Ch. Tänzer
Bruker Physik AG
7501 Karlsruhe-Förchheim, Silberstreifen

[**] 2. Mitteilung über Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie. — 1. Mitteilung: W. Voelter, E. Breitmaier, G. Jung, T. Keller u. D. Häß, Angew. Chem. 82, 812 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 10 (1970).

[***] W. Voelter dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

[1] E. Breitmaier, W. Voelter u. G. Jung, unveröffentlicht.

[2] W. Horsley, H. Sternlicht u. I. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 92, 680 (1970).

Röntgenstrukturanalyse von 1,2,3,4-Tetrathiadekalin^{[**] [***]}

Von Franz Fehér, Aloys Klaeren und Karl-Heinz Linke^[*]

Das durch Umsetzung von Cyclohexandithiol und Dischwefelchlorid nach dem Verdünnungsprinzip synthetisierte 1,2,3,4-Tetrathiadekalin^[1] kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 9.287 \text{ \AA}$, $b = 8.606 \text{ \AA}$, $c = 6.309 \text{ \AA}$, $\alpha = 107.7^\circ$, $\beta = 102.4^\circ$ und $\gamma = 98.6^\circ$. Die pyknometrisch bestimmte Dichte beträgt $1.55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ entsprechend einer Zellbesetzung von zwei Molekülen ($\text{d}_{\text{ber.}}: 1.528 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Aus der Statistik der Intensitätsverteilung^[2] und dem äußeren Habitus der Kristalle leitet sich die Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$ ab.

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse wurden die Intensitäten von 962 unabhängigen Reflexen aus Präzes-