

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. Weyand, Vortrag beim Anniversary Meeting der Chemical Society, Exeter 1967; F. Weyand, 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. Weyand 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<sup>[1]</sup> der Nachweis einer Klasse von intermetallischen Verbindungen, die die Eigenschaft haben, sich in flüssigem Ammoniak salzartig zu lösen. Zu ihnen gehören  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$ ,  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  und  $\text{Na}_3\text{Sb}_7$ , die in Lösung in Form von  $\text{Na}^+$ -Kationen und komplexen Anionen wie  $\text{Pb}_9^{4-}$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  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  $\text{NH}_3$  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  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$ ) 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 Abbauisotherme 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  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  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  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  von der Ausgangslegierung unterscheidet. Vorsichtiges Entfernen des Äthylendiamins führt also nicht zur Rückbildung des Ausgangsmaterials. Schmilzt man jedoch das  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$ , 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  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  diamagnetisch. Nach dem Schmelzen ist das diamagnetische  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  wieder paramagnetisch.

	$\chi_g$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) $\pm 0.10$ bei 25 °C [2]
$\text{Na/Sn-Legierung 4:10}$	$+4.337 \cdot 10^{-6}$
$\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 6.4$ en	$-0.604 \cdot 10^{-6}$
$\text{Na}_4\text{Sn}_9$	$-0.488 \cdot 10^{-6}$
$\text{Na}_4\text{Sn}_9$ (geschmolzen)	$+1.183 \cdot 10^{-6}$

Die Unterschiede in den Werten von Ausgangslegierung und geschmolzenem  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  sind auf Unterschiede in der Zusammensetzung zurückzuführen.

Das  $^{119}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektrum<sup>[2]</sup> 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  $\alpha\text{-Sn}$ , Halbwertsbreite  $\Gamma = 1.90$  mm/s, Quelle  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\delta = -0.25$  mm/s gegenüber  $\alpha\text{-Sn}$ ). 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<sup>[3]</sup>. Versuche, durch  $^{119}\text{Sn}$ -Kernresonanzmessungen der Lösungen in Äthylen-

[\*] 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  $^{119}\text{Sn}$ -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  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  zu erhalten, blieben ohne Ergebnis, da keine Absorption auftritt.

Die beschriebenen Daten, insbesondere der relativ hohe Diamagnetismus, stimmen jedoch mit der Annahme eines  $(\text{Sn}_9^{4-})$ -Polyeders (trigonales Prisma mit seitlich aufgesetzten Pyramiden) überein. Diese Struktur wurde für die elektronisch gleichartige Baugruppe  $\text{Bi}_9^{5+}$  des  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  gefunden<sup>[4]</sup> und für das  $\text{Na}_4\text{Sn}_9$  und  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  aus Analogiegründen vermutet<sup>[5]</sup>. Eine endgültige Lösung dieser Frage wird erst nach einer Röntgenstrukturuntersuchung möglich sein, die in Arbeit ist (Röntgendaten der Elementarzelle: monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$  bei Annahme von  $(\text{Sn}_9^{4-})$ -Baugruppen in Verbindung mit der experimentell bestimmten Dichte von  $2.05 \pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ , Gitterkonstanten:  $a = 20.17 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 39.36 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.61^\circ$ )<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 24. August 1970 [Z 272]

## Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie biologisch aktiver Cysteinpeptide<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Jung, Eberhard Breitmaier, Wolfgang Voelter, Toni Keller und Christian Tänzler<sup>[\*]</sup>

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

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

a) Die  $^{13}\text{C}$ -Carbonylsignale der Carboxy-, Ester-, Amid-, Hydrazid- und Peptidgruppen erscheinen zwischen  $-185$  und  $-170$  ppm. Acylschutzgruppen wie Benzoyloxycarbonyl- und tert.-Butyloxycarbonyl- werden durch Signale zwischen  $-160$  und  $-150$  ppm charakterisiert.

b) Die  $^{13}\text{C}_\alpha$ -Signale der Aminosäuren erscheinen zwischen  $-65$  und  $-40$  ppm. Sie hängen charakteristisch von der Seitenkette ab.

c) 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.

d) Die  $^{13}\text{C}$ -Signale aromatischer Ringe in der Seitenkette liegen zwischen  $-140$  und  $-120$  ppm.

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

Form (Abbildung 1) wurden gegen externes TMS an einem Bruker-HX-90-Multikernspektrometer bei  $25^\circ\text{C}$  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  $^{13}\text{C}$ -Spektren von Polypeptiden aus den  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -Signale der Methylengruppen der Glutaminsäure ( $\text{C}_\beta$ :  $-29.0$ ;  $\text{C}_\gamma$ :  $-34.1$  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  $^{13}\text{C}$ -Signal des dem Schwefel benachbarten  $\text{C}_\beta$  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  $^{13}\text{C}$ -Signal des  $\text{C}_\alpha$  verschiebt sich um 3 ppm nach höherem Feld. Eine weitere Erhöhung der Oxidationsstufe hat eine noch größere Verschiebung zur Folge. So liegt das  $^{13}\text{C}$ -Signal des  $\text{C}_\beta$  in der Cysteinsäure ( $-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ ) mit  $-52$  ppm um ca. 24 ppm bei tieferem Feld als das entsprechende Signal des Cysteins, während das  $^{13}\text{C}_\alpha$ -Signal der Cysteinsäure um ca. 5 ppm bei höherem Feld liegt.

Diese Unterschiede erschließen eine neue Möglichkeit, die Struktur von Cysteinpeptiden ohne Substanzverlust aufzuklären. So konnten wir das  $^{13}\text{C}$ -Signal der  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$ Gruppierung bei  $-41.6$  ppm auch in den Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -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<sup>[\*\*\*]</sup>  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

T. Keller, Dr. Ch. Tänzler  
Bruker Physik AG  
7501 Karlsruhe-Forchheim, Silberstreifen

[\*\*] 2. Mitteilung über Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. — 1. Mitteilung: W. Voelter, E. Breitmaier, G. Jung, T. Keller u. D. Hiß, *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).

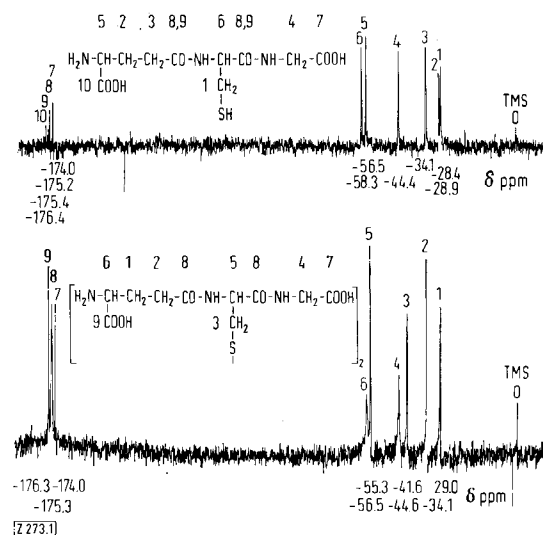


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Glutathion (oben) und seiner oxidierten Form (unten).

## Röntgenstrukturanalyse von 1,2,3,4-Tetrathiadekalin<sup>[\*\*]</sup> <sup>[\*\*\*]</sup>

Von Franz Fehér, Aloys Klaeren und Karl-Heinz Linke<sup>[\*]</sup>

Das durch Umsetzung von Cyclohexandithiol und Dischwefeldichlorid nach dem Verdünnungsprinzip synthetisierte 1,2,3,4-Tetrathiadekalin<sup>[1]</sup> 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 Molekeln ( $d_{\text{ber.}}: 1.528 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Aus der Statistik der Intensitätsverteilung<sup>[2]</sup> und dem äußeren Habitus der Kristalle leitet sich die Raumgruppe  $P\bar{1}$  ab.

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