

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

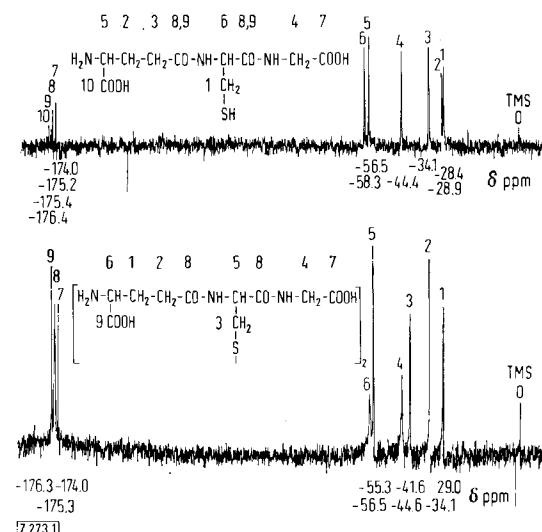


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von Glutathion (oben) und seiner oxidierten Form (unten).

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 zwangsläufig 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 Dischwefeldichlorid 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-