

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).

## 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-

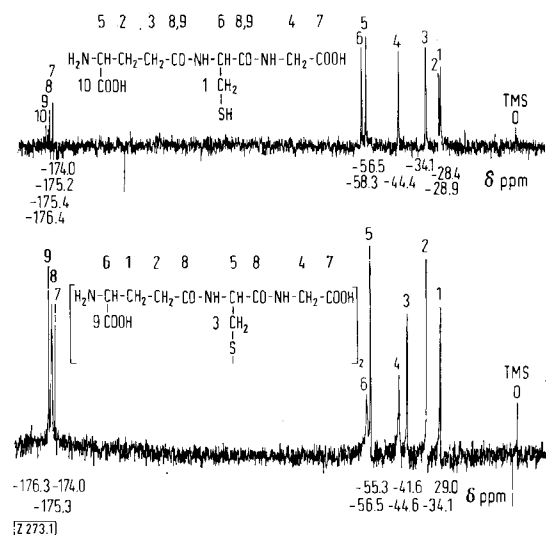


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Glutathion (oben) und seiner oxidierten Form (unten).