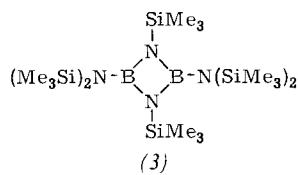
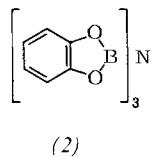
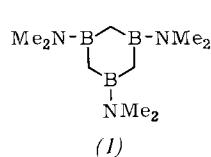


Strukturprobleme aus der Bor-Stickstoff- und der Bor-Schwefel-Chemie

Von Heinz Hess^[*]

In den letzten Jahren sind von mehreren Arbeitskreisen Strukturbestimmungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen, teils röntgenographisch, teils durch Elektronenbeugung, vorgenommen worden. Sie ermöglichen eine eingehendere Diskussion der Bor-Stickstoff-Bindung aus strukturchemischer Sicht.

Verbindungen mit vierbindigem Bor („Borazane“, „Cycloborazane“, „Amin-Boronium-Salze“) zeigen im allgemeinen nur eine geringfügige Variation der B—N-Bindungslänge; im Mittel beträgt sie 1.58 Å. Ausnahmen sind solche Verbindungen, bei denen die B—N-Bindung aus sterischen



oder elektronischen Gründen merklich geschwächt ist. Größere Unterschiede im B—N-Abstand findet man hingegen, wenn Bor und Stickstoff trigonal koordiniert sind, entsprechend dem unterschiedlichen π -Bindungsanteil in solchen Bindungen. Die kürzesten B—N-Bindungen liegen erwartungsgemäß in Monoaminoboranen vor [1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan (1) 1.400 Å^[1], Dimethylamino-dichlorboran 1.378 Å^[2]]. Etwas größer sind die B—N-Abstände dann, wenn zwei oder drei N-Atome an ein B-Atom gebunden sind und umgekehrt [z. B. Borazin 1.435 Å^[3], Tris(dimethylamino)boran 1.431 Å^[4], Tris(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)amin (2) 1.438 Å^[5]].

Von besonderem Interesse sind cyclische B—N-Verbindungen, die exocyclisch an den B-Atomen weitere N-Atome tragen. Während im Monoaminoborazin die exocyclische B—N-Bindung mit 1.498 Å deutlich länger ist als die Ringbindungen mit 1.418 Å^[6], sind beide Arten B—N-Bindungen im *B*-Tris(dimethylamino)borazin (1.429 und 1.433 Å^[7]) und im Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazadi-boretidin (3) (1.441 und 1.454 Å^[8]) praktisch gleich lang. Bei Verbindungen (3) ist dies überraschend, da hier aus sterischen Gründen die exocyclische Si₂N-Gruppierung um etwa 70° aus der Ebene des Ringes herausgedreht ist. Das Tris(dimethylamino)borazin-Molekül ist dagegen nahezu planar.

Die Strukturchemie der Bor-Schwefel-Verbindungen ist weit weniger gut untersucht. Unsere röntgenographischen

Arbeiten befassen sich derzeit mit Verbindungen des Typs X₂BSR, XBS und RSBS (X = Halogen, NR₂; R = Alkyl, H). Diese Verbindungen werden in der Literatur aufgrund von Molekulargewichtsbestimmungen und Molekülspektren teils als Dimere, teils als Trimere beschrieben; die Angaben sind oft jedoch nicht genügend fundiert. Wie ein Beispiel aus der Aluminiumchemie^[9] zeigt, muß im festen Zustand auch mit dem Auftreten polymerer Strukturen gerechnet werden.

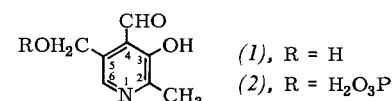
[GDCh-Ortsverband Harz, am 15. Januar 1971 in Clausthal-Zellerfeld]
[VB 294]

- [1] H. Hess, Acta Crystallogr. B 25, 2334 (1969).
- [2] F. B. Clippard jr. u. L. S. Bartell, Inorg. Chem. 9, 2349 (1970).
- [3] W. Harshbarger, G. H. Lee, R. F. Porter u. S. H. Bauer, Inorg. Chem. 8, 1683 (1969).
- [4] A. H. Clark u. G. A. Anderson, Chem. Commun. 1969, 1082.
- [5] G. J. Bullen u. P. R. Mallinson, Chem. Commun. 1970, 2213.
- [6] W. Harshbarger, G. H. Lee, R. F. Porter u. S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 551 (1969).
- [7] H. Hess u. B. Reiser, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [8] H. Hess, Acta Crystallogr. B 25, 2342 (1969).
- [9] D. J. Brauer u. G. D. Stucky, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5462 (1969).

Die Doppelrolle des Pyridoxal-5'-phosphats als chemische und konformationsbestimmende Wirkgruppe der Glykogen-Phosphorylase

Von Ernst Helmreich^[*]

Kaninchenmuskel-Phosphorylase a war die erste α -Glucan-Phosphorylase, in der Pyridoxal-5'-phosphat (2) gefunden wurde. Inzwischen konnte es in allen α -Glucan-Phosphorylases nachgewiesen werden. Nach seiner Entfernung aus der Muskel-Phosphorylase bleibt ein kristallines, inaktives Apoenzym zurück^[1]. Im Kaninchen enthält Phosphorylase mehr Pyridoxal-5'-phosphat als alle anderen pyridoxal-5'-phosphat-abhängigen Enzyme zusammen^[2].



Die Iminogruppierung, über die das Pyridoxal-5'-phosphat an eine ϵ -Aminolysylgruppe des Phosphorylase-Proteins gebunden ist, kann mit NaBH₄ reduziert werden. Die resultierende reduzierte Phosphorylase ist noch zu etwa 60% aktiv. Aus diesem wichtigen Versuch^[3] ergibt sich, daß – falls Pyridoxal-5'-phosphat überhaupt an der Phosphorylyse der α -1→4-glucosidischen Bindungen im Glykogen direkt teilnehmen sollte – eine solche Reaktion anders ablaufen muß als alle bisher bekannten Enzymkatalysen, an denen Pyridoxal-5'-phosphat beteiligt ist. (In den anderen Fällen – Transformationen von Aminosäuren – greift Pyridoxal-5'-phosphat mit seiner 4-Formylgruppe ein.)

Pyridoxal (1) und Analoga ohne die 5'-Phosphatgruppe zeigen in Wasser einen pH-abhängigen, intermolekularen

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hess
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Schellingstraße 26

[*] Prof. Dr. E. Helmreich
Physiologisch-chemisches Institut der Universität
87 Würzburg, Koellikerstraße 2