

## Abhängigkeit des Enzymmechanismus von allosterischen Effektoren bei der Isocitrat-Dehydrogenase

Von Dieter Palm (Vortr.) und Herbert Katzenbäbler<sup>[\*]</sup>

Aus der Abhängigkeit des Isotopeneffekts von *threo*-D<sub>s</sub>-[2-<sup>3</sup>H]-Isocitrat und der Aktivierungsenergien von den Substratkonzentrationen und der Gegenwart des Effektors 5'-AMP bei der Reaktion der Isocitrat-Dehydrogenase aus Hefe ergab sich eine Abhängigkeit des Enzymmechanismus von den Liganden. Es findet ein Übergang von einem „random order rapid equilibrium mechanism“ bei kleinen NAD-Konzentrationen zu einem „compulsory ordered mechanism“ bei hohen NAD-Konzentrationen oder in Gegenwart von 5'-AMP statt. Damit konnte gezeigt werden, daß reine allosterische K-Systeme (Klassifizierung von Monod, Wyman und Changeux – verschiedene Affinität für verschiedene Enzymzustände) wahrscheinlich nicht existieren. Wie im gezeigten Beispiel beeinflußt eine zu unterschiedlicher Affinität führende Konformation der Bindungsstelle(n) auch das kinetische Verhalten des Enzyms.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Palm und H. Katzenbäbler  
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität  
87 Würzburg, Koellikerstraße 2

## Ein Vektor-Schema für Trennvorgänge

Von Holm Pauschmann<sup>[\*]</sup>

Alle Stoff-Trennvorgänge aufgrund unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeiten werden auf Kombinationen dreier Elemente zurückgeführt:

1. Wanderungen, bei welchen sich die einzelnen Teilchenarten verschieden schnell bewegen,
2. Verschiebungen, welche alle Teilchenarten in gleicher Weise beeinflussen,
3. Gradienten, welche Wanderungen oder Verschiebungen verändern.

Diese Elemente sind infolge ihrer räumlichen Ausrichtung Vektoren, aus denen sich ein theoretischer „Baukasten“ entwickeln läßt, der zur Deutung vorhandener Trennverfahren und zur Entwicklung neuer Verfahren dienen kann. Einige Beispiele für neue oder mögliche Verfahren werden gezeigt, die Schlüssefolgerungen in Grundsätzen zusammengefaßt.

[\*] Dr. H. Pauschmann  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
74 Tübingen, Nauklerstraße 37A

## Elektronenspinresonanz von <sup>99</sup>Tc(IV) in K<sub>2</sub>[PtF<sub>6</sub>] und SnO<sub>2</sub>

Von H. H. Pieper (Vortr.), W. Krässer  
und K. Schwochau<sup>[\*]</sup>

Die ESR-Hyperfeinstruktur-Spektren von <sup>99</sup>Tc(IV) in K<sub>2</sub>[PtF<sub>6</sub>]- und SnO<sub>2</sub>-Einkristallen wurden im Q-Band bei 77°K bzw. 4.2°K in Abhängigkeit von der Kristallorientierung gemessen. Das Spektrum des Fluoro-Komplexes mit 10 Hfs-Linien entsprechend dem Kernspin  $\frac{9}{2}\ hbar$  des Tc-99

[\*] H. H. Pieper und K. Schwochau  
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
517 Jülich, Postfach 365  
W. Krässer  
Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage  
Jülich

zeigt in Übereinstimmung mit schwingungsspektroskopischen Ergebnissen eine starke Anisotropie, die in erster Näherung auf eine trigonale Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes zurückzuführen ist.

Das linienreiche, richtungsabhängige SHFS-Spektrum dotierter SnO<sub>2</sub>-Einkristalle kann durch die Wechselwirkung des Tc(IV) mit den benachbarten Sn-Atomen erklärt werden. Die Termaufspaltung des Tc(IV) wird vom nahezu oktaedrischen Ligandenfeld der Sauerstoffatome und von den benachbarten Sn-Atomen bewirkt.

Beide Spektren wurden mit geeigneten Ansätzen des Spin-Hamilton-Operators beschrieben und die Konstanten berechnet.

## Binäre Verbindungen des Bors mit Elementen der V. Hauptgruppe unter Erhaltung von ikosaedrischen Grundgerüsten: tetragonales Bornitrid und rhomboedrisches Borphosphid

Von Klaus Ploog (Vortr.), Peter Rauh, Wolfgang Stoeger  
und Herbert Schmidt<sup>[\*]</sup>

In einer neu konzipierten Versuchsapparatur konnten wir durch Pyrolyse von BBr<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Gemischen unter Zusatz von N<sub>2</sub> bei 1150 bis 1500°C ein tetragonales Bornitrid der Zusammensetzung B<sub>53</sub>N bis B<sub>28</sub>N darstellen. Mit steigender Darstellungstemperatur nimmt der Stickstoffgehalt des aufgewachsenen Materials von 2.40 bis 4.50 Gew.-% zu; in derselben Reihenfolge steigen die Dichten von 2.404 bis 2.460 g/cm<sup>3</sup> und die Gitterkonstanten: a von 8.79 bis 9.02 Å und c von 5.08 bis 5.26 Å. Die Struktur dieser Verbindung leitet sich vom Gitter des „I-tetragonalen Bors“ ab: Das I-tetragonale Grundgerüst mit vier B<sub>12</sub>-Ikosaedern und zwei B-Einzelatomen bleibt erhalten, und die N-Atome besetzen ein oder zwei der größeren tetraedrischen Lücken.

Analog erhielten wir durch Pyrolyse von BBr<sub>3</sub>-PBr<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Gemischen bei 1150°C ein rhomboedrisches Borphosphid der Zusammensetzung B<sub>48</sub>P bis B<sub>9</sub>P. Die sehr unterschiedlich zusammengesetzten Produkte leiten sich von derselben Grundstruktur ab: Wie im Borcarbid, B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>, bilden rhomboedrisch verknüpfte B<sub>12</sub>-Ikosaeder langgestreckte Hohlräume in [111]-Richtung, in denen theoretisch fünf Plätze pro Elementarzelle von B- und/oder P-Einzelatomen besetzt werden können. Mit steigendem Phosphorgehalt beobachtet man eine dreidimensionale Gitteraufweitung; a steigt von 5.83 bis 5.99 Å und c von 11.71 bis 11.98 Å (rhomboedrisch: a von 5.15 bis 5.29 Å und  $\alpha$  von 68.9 bis 69.8°). Welche der fünf verfügbaren Gitterplätze pro Zelle von welcher Atomsorte besetzt werden, hängt sehr empfindlich von den Darstellungsbedingungen ab.

[\*] Dr. K. Ploog, Dipl.-Chem. P. Rauh, Dr. W. Stoeger und  
Dipl.-Chem. H. Schmidt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

## Photochemische Zwischenprodukte in der organischen Synthese

Von Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

Durch direkte Lichtanregung werden Norbornadiene sowie 7-Methylen-, 7-Oxa- oder 7-Aza-Derivate über eine – sehr wahrscheinlich zweistufige – Cycloaddition in die Tetracyclen umgewandelt. Der hohe Energieinhalt dieser

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach  
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Lehrstuhl für  
Organische Chemie  
78 Freiburg, Albertstraße 21

kinetisch zumeist recht stabilen Photoprodukte läßt sich zu einer Vielzahl präparativ wertvoller Umsetzungen ausnutzen: Isomerisierungen vom Typ  $2\sigma \rightarrow 2\pi$  und  $3\sigma \rightarrow 3\pi$  sind oft quantitativ und liefern z. B. spezifisch substituierte Heterotropilidene; zusätzliche Isomerisierungswege werden durch Metallkatalysatoren eröffnet. Weitgehend stereoselektiv verlaufen ionische Additionen an das  $\sigma$ -Gerüst. Mit einer Reihe von „bishomodienophilen“ Partnern werden in der Regel stereospezifische Cycloadditionen in den Positionen 1,5, 2,4 oder 1,4 erreicht. Das Verhalten der Norbornadiene und der 7-Hetero-Analoga bei *sensibilisierter* Photolyse ist nicht einheitlich. Immerhin können auf diese Weise 6-Hydroxy- und 6-Amino-Fulvene in brauchbaren Ausbeuten gewonnen werden.

Intramolekulare photochemische  $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen in Substraten wie Cyclopropanorbornen, Mono- und Bishomo-Barrelenen sowie in zusätzlich überbrückten Systemen verlaufen bei geeigneten sterischen Verhältnissen mit präparativ befriedigendem Ergebnis. Photoisomerisierungen dieses Typs sind in Einzelfällen auch beim Ersatz des Cyclopropanringes durch einen Oxiran- oder Aziridinring erreichbar. Hier interessieren insbesondere die *cis,cis*- und *cis,cis,trans*-Trishomobenzolprodukte und die überbrückten Systeme vom „Mitran“-Typ.

#### Durch schnelle Neutronen induzierte Kernreaktionen kleiner Ausbeuten, insbesondere (n,t)-Reaktionen

Von S. M. Qaim (Vortr.), R. Wölfe und Gerhard Stöcklin<sup>[\*]</sup>  
Über die Systematik der durch schnelle Neutronen induzierten Kernreaktionen kleiner Ausbeuten, insbesondere (n,t)-Prozesse, ist noch wenig bekannt. Ihre genaue Kenntnis ist jedoch u. a. im Hinblick auf die unerwünschte Tritiumproduktion in Hochflußreaktoren sowie für die Planung zukünftiger Fusionsreaktoren von praktischem Interesse. Mit radiochemischen Methoden in Verbindung mit  $\gamma$ -spektrometrischen,  $\gamma,\gamma$ -Koinzidenz- sowie low-level-Meßtechniken wurden die Wirkungsquerschnitte für (n,t)-Reaktionen an  $^{89}\text{Y}$  und  $^{204}\text{Pb}$  mit sehr schnellen Reaktorneutronen ( $> 10$  MeV), an  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{92}\text{Mo}$ ,  $^{139}\text{La}$  und  $^{197}\text{Au}$  mit 14.7-MeV-Neutronen und an  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{50}\text{Cr}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{112}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Te}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{197}\text{Au}$  und  $^{204}\text{Pb}$  mit etwa 25-MeV-Neutronen bestimmt. Neben den Produktkernen wurde in einigen Fällen auch Tritium abgetrennt und gemessen. Die Abhängigkeit der  $\sigma(n,t)$ -Werte von der Kernladung Z des Targets für  $Z > 10$  zeigt ähnlich wie bei den (n,p)-Reaktionen ein Maximum bei etwa  $Z = 26$ . Für die Elemente mit  $Z > 22$  wird die erwartete Abhängigkeit vom relativen Neutronenüberschuß ( $N-Z/A$ ) ohne Indikation für Schaleneffekte beobachtet.

[\*] Dr. S. M. Qaim, Dr. R. Wölfe und Prof. Dr. G. Stöcklin  
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
517 Jülich, Postfach 365

#### Das Pestizidproblem in der Gewässerverunreinigung

Von K.-E. Quentin<sup>[\*]</sup>

In der Bundesrepublik Deutschland muß der Wasserbedarf schon zu etwa 40% direkt oder indirekt aus Oberflächenwasser (Flüsse, Seen, Talsperren) gedeckt werden, das mehr oder weniger umweltbelastet ist. Zu den aktuellen Verun-

[\*] Prof. Dr. K.-E. Quentin  
Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der  
Technischen Universität  
8 München 55, Marchioninistraße 17

reinigungsproblemen gehören auch Vorkommen, Verhalten und Entfernung der Pestizide. Die geringen Pestizidmengen in den mit mannigfältigen Stoffen belasteten Wässern erfordern spezielle Verfahren der Probenahme und quantitativen Bestimmung, die kurz erläutert werden. Immer wichtiger werden solche Methoden, die rasch eine Gewässergefährdung anzeigen. Entsprechende Pestizidarbeiten befaßten sich mit einer Summenbestimmung von insektiziden Phosphorsäureestern und Carbamaten durch enzymatische Testverfahren, ferner mit der Sorption von chlorierten Kohlenwasserstoffen an Kunststoff-Folien, die in die Gewässer eingehängt werden. Aus Untersuchungen über die Kinetik des Sorptionsvorganges ergaben sich neue Aspekte zur Vereinfachung und Beschleunigung der Pestizidüberwachung.

Zum Verhalten der Pestizide wurden Untersuchungen über die Veränderung insektizider Phosphorsäureester in Gewässern durchgeführt, z. B. über die Hydrolysegeschwindigkeit von Parathion unter natürlichen Gegebenheiten und über seine mikrobiologisch bedingte Umwandlung in Aminoparathion. Im Hinblick auf die Persistenz der Chlor-kohlenwasserstoffe und ihre Anreicherung in der biologischen Kette sind auch die Arbeiten über die Wechselbeziehungen zwischen wassergelösten und an Trübstoffe des Gewässers gebundenen Pestiziden bedeutungsvoll. Da die verschiedenenartigen Schadstoffe nicht einzeln im Wasser vorkommen, ist es schwierig, eine Gefährdungssituation abzuschätzen. Es wurde daher ein Denkmodell zur Darstellung des toxischen Summationseffektes der vorhandenen Schadstoffe entwickelt, dessen experimentelle Überprüfung eine wesentliche Zukunftsaufgabe ist.

Das Vorkommen von Pestiziden im Wasser muß auch bei den verschiedenen Verfahren der Trinkwasseraufbereitung berücksichtigt werden. Ergebnisse von Untersuchungen über die Ozonung des Wassers unter Wasserwerksbedingungen und über die Einwirkung dieser Maßnahme auf Pestizide der Chlorkohlenwasserstoffgruppe werden abschließend mitgeteilt.

#### Die Schmelze der Hochpolymeren als viskoelastische Flüssigkeiten

Von Falko Ramsteiner<sup>[\*]</sup>

Kunststoffschmelzen sind viskoelastische Flüssigkeiten, deren Studium für viele Gebiete von Bedeutung ist. So erhält z. B. der Chemiker aus den rheologischen Daten an Kunststoffschmelzen Aufschluß über einige molekulare Parameter von Polymeren, der Physiker kann mit rheologischen Untersuchungen an Kunststoffschmelzen die nicht-lineare Viskoelastizitätstheorie weiter entwickeln, der Anwendungstechniker schließlich muß die viskoelastischen Eigenschaften bei der Auslegung seiner Verarbeitungsmaschinen und bei der Beurteilung der Gebrauchseigenschaften von Kunststoff-Fertigteilen berücksichtigen.

Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten verhalten sich die meisten Kunststoffschmelzen linear-viskoelastisch, wie es durch die Theorie des linearen viskoelastischen Körpers beschrieben wird. In dieser Theorie bestehen quantitative Zusammenhänge zwischen Relaxations-, Spann-, Schwingungs- und Kriechverhalten (sowohl bei Scher- als auch bei Zugbeanspruchung), die an einigen Meßbeispielen belegt werden. Das Zeit-Temperatur-Verhalten ist das eines

[\*] Dr. F. Ramsteiner  
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG  
67 Ludwigshafen