

im zweiten Photoelektronen-Signal. Analog sind die Verhältnisse bei Trimethylvinylsilan [14] und Dimethyldivinylsilan [10].

[12] Gemessene Verschiebung des Ge-H-MOs in  $\text{GeH}_4$  relativ zum Si-H-MO in  $\text{SiH}_4$ : 0.38 eV; B. P. Pullen, T. A. Carbon, W. E. Moddeman, G. K. Schweitzer, W. E. Bull u. G. F. Grimm, J. Chem. Phys. 53, 768 (1970).

[13] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 37, C 29 (1972).

[14] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972).

[15] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

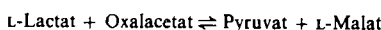
[16] O. Klemperer: Electron Optics. University Press, Cambridge 1953, S. 414.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Malat-Lactat-Transhydrogenase

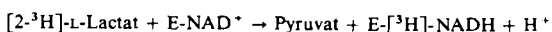
Von S. H. George Allen<sup>[\*]</sup>

Die Malat-Lactat-Transhydrogenase katalysiert die Reaktion



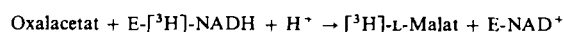
Sie wurde gereinigt und erwies sich als ein einheitliches Proteinmolekül mit der relativen Molekülmasse 70000. Das native Enzym zeigt eine Absorptionsbande bei 350 nm und ein Fluoreszenzmaximum bei 440 nm. Zugabe von L-Malat oder L-Lactat verstärkt diese Banden, während sie auf Zusatz von Pyruvat oder Oxalacetat verschwinden. Durch Behandlung des nativen Enzyms mit 7 M Harnstoff oder 5 M Guanidinium-chlorid (aber nicht mit anderen Methoden) läßt sich die prosthetische Gruppe entfernen und durch Gelfiltration vom Apoenzym trennen. Sie verhält sich gegenüber Lactat-Dehydrogenase als Coenzym und ist chromatographisch mit NADH identisch. Das Apoenzym ist extrem unlöslich und auch in Gegenwart des Cofaktors nicht zu reaktivieren. Es löst sich jedoch in 7 M Harnstoff mit 0.1% Mercaptoäthanol oder nach Succinylierung. Aus Sedimentation und Diffusion in der Ultrazentrifuge ergibt sich für das Apoenzym eine relative Molekülmasse von 40000. Die relative Äquivalentmasse pro Coenzym-Bindungsstelle wurde aus der optischen Dichte bei 350 nm zu 35000 ermittelt. Die Transhydrogenase hat demnach eine ähnliche Struktur wie die mitochondriale Malat-Dehydrogenase, und sie besitzt die gleiche relative Äquivalentmasse pro Coenzym-Bindungsstelle wie die Lactat-Dehydrogenase, die jedoch ein Tetramer und kein Dimer ist.

Die Malat-Lactat-Transhydrogenase reagiert nach einem modifizierten „Ping-Pong“-Mechanismus in zwei Stufen. Zunächst wird Lactat zu Pyruvat oxidiert:



Verwendet man eine stöchiometrische Menge des Enzyms, so läßt sich eine äquivalente Menge Pyruvat durch Ultrafiltration isolieren, und Gelfiltration liefert radioaktives Enzym, wenn mit tritium-markiertem Lactat gearbeitet wurde. Inkubiert man das radioaktive Enzym mit Oxalace-

tat und schließt eine Gelfiltration an, so findet man die gesamte Radioaktivität im gebildeten Malat:



Das Ergebnis der kinetischen Analyse bei niedriger Substratkonzentration ist mit diesem Mechanismus in Übereinstimmung. Bei höheren Substratkonzentrationen tritt eine Hemmung des Enzyms durch sein Substrat auf.

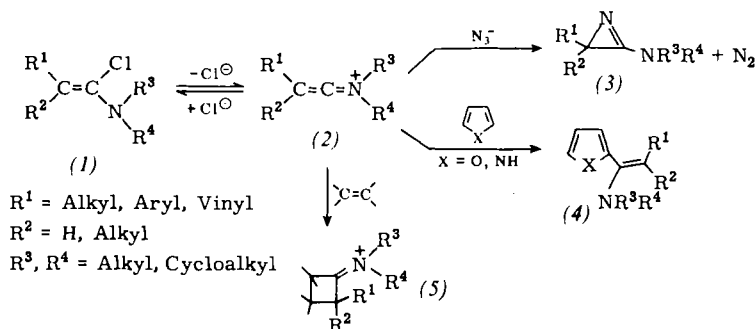
[GDCh-Ortsverband Konstanz, am 27. April 1972] [VB 347]

### $\alpha$ -Chlorenamine, neue Reagentien für die organische Synthese

Von Léon Ghosez<sup>[\*]</sup>

Die gleichzeitige Anwesenheit eines Elektronen spendenden Substituenten und einer geeigneten Abgangsgruppe an einem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom sollte dem ungesättigten System vielfältige chemische Eigenschaften verleihen.  $\alpha$ -Chlorenamine (1) sind Verbindungen dieser Art. Man erhält sie leicht aus tertiären Amiden und Phosgen bei anschließender Eliminierung von HCl mit Triäthylamin.

Im Gegensatz zu einfachen Vinylhalogeniden sind sie gegenüber Nucleophilen bemerkenswert reaktionsfähig. Die Bildung der Produkte läßt sich am besten verstehen, wenn man eine anfängliche Ionisierung zum Ketenimmonium-Ion (2) annimmt, der sich der Angriff des Nucleophils anschließt. Ein Beispiel für eine derartige Reaktion ist die



[\*] Dr. S. H. G. Allen  
Fachbereich Biologie der Universität  
775 Konstanz, Postfach 733

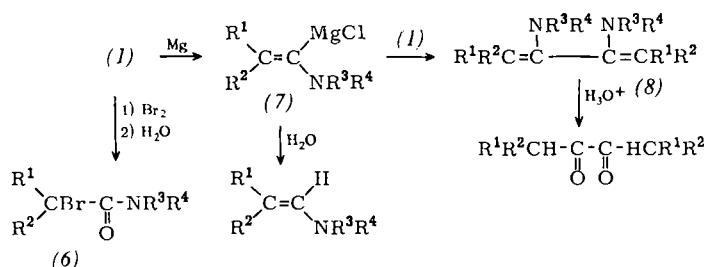
[\*] Prof. Dr. L. Ghosez  
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse – U. C. L.  
B-3000 Louvain (Belgien), Naamsestraat 96

Umsetzung von  $\alpha$ -Chlorenaminen mit Natriumazid. Sie führt zu Aminoaziridinen (3), einer neuen Klasse cyclischer Amidine, die interessante Eigenschaften besitzen.

Alkylsubstituierte  $\alpha$ -Chlorenamine reagieren mit elektronenreichen Aromaten glatt unter elektrophiler Substitution, ohne daß ein Katalysator benötigt würde. Diese als Aminoalkenylierung bezeichnete Reaktion gestattet die Bindung der Enaminfunktion an nucleophile C-Atome (4).

Cycloadditionen von Ketenimmonium-Salzen (2) mit ungesättigten Partnern führen mit hohen Ausbeuten zu viergliedrigen Ringen (5). Sogar mit Äthylen verläuft diese Umsetzung bei Raumtemperatur mit hoher Ausbeute. Alle Additionen sind direkto- und stereospezifisch.

Wie die Enamine selbst reagieren auch die  $\alpha$ -Chlorenamine (1) am  $\beta$ -C-Atom mit elektrophilen Reagentien, beispielsweise Brom (6).



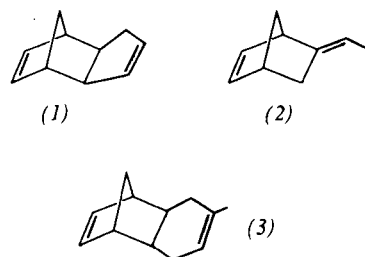
Mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran bilden sie neuartige Grignard-Reagentien (7), die zu Enaminen hydrolysiert oder mit (1) zu einer neuen Klasse aktivierter Diene (8) gekoppelt werden können.

[Vortrag in Stuttgart am 18. Mai 1972] [VB 348]

## Äthylen-Olefin-Copolymere durch Synthese mit löslichen Organometall-Mischkatalysatoren

Von Hans Schnecko<sup>[\*]</sup>

Neben den bekannten Äthylen-Propylen-Copolymeren und den Terpolymeren dieser beiden Monomeren mit geringen Anteilen an nichtkonjugierten Dienen (EPDM) lassen sich auch Copolymere aus Äthylen und diesen Dienen [vor allem bicyclischen Derivaten des Norbornens wie Dicyclopentadien (1), Äthylidennorbornen (2) oder Methyl-endomethylen-hexahydronaphthalin (3)] in allen



Molverhältnissen sowie Terpolymere mit erheblich höherem Dien-Gehalt als bisher üblich herstellen (d. h. bis über 60 Gew.-%).

[\*] Prof. Dr. H. Schnecko  
Dunlop-Forschung  
645 Hanau

Als Katalysatorsysteme eignen sich vor allem bekannte Vanadiumhalogenide in Kombination mit Organoaluminium-Verbindungen. Als aktive Spezies werden lösliche Komplexe des dreiwertigen Vanadiums von relativ kurzer Lebensdauer angenommen (Halbwertszeiten je nach Organoaluminium-Verbindung <10 min). Die Katalysatorwirksamkeit ist außerdem abhängig vom Anteil und von der Art des Diens.

Die Synthese wird in einem abgeschlossenen System am besten bei leichtem Überdruck (<5 atm) durchgeführt. Eine Steuerung des Zusatzes der Reaktionskomponenten ist notwendig. Die Regelung des Molekulargewichts erfolgt mit  $H_2$ .

Bei den Äthylen-Dien-Copolymeren zeigt sich mit zunehmendem Anteil der Diene (1), (2) oder (3) eine immer stärkere Abnahme der Polyäthylenkristallinität, ab 45–50 Gew.-% Dien sind die Polymeren amorph. Die Modultemperaturkurven gehen durch ein Minimum bei ca. 50–60 Gew.-% Dien. Bedingt durch die Sperrigkeit der Comonomeren des Äthylens liegen die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  im Bereich von 0°C, während mit Propylen als Comonomerem bekanntlich Werte von ca. –55°C für  $T_g$  gefunden werden. Daher sind die von äquimolaren Anteilen an Äthylen und Propylen ausgehenden Terpolymere mit den Dienen auch durch wesentlich tiefere Erweichungsbereiche gekennzeichnet (ab ca. –45°C), die sich aber mit wachsendem Dien-Gehalt nach oben verschieben und oberhalb 30 Gew.-% Dien wieder über 0°C ansteigen.

Anhand von IR-Spektren und Messung der Sauerstoff-Aufnahme läßt sich zeigen, daß an den Produkten leicht eine autoxidative Vernetzung stattfindet, die zur Unlöslichkeit führt. Derartige Polymere können daher beispielsweise als Anstrichmittel verwendet werden; man kann pigmentierte Lacke oder auch Klarlacke mit guten Eigenschaften herstellen.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 2. Juni 1972 in Clausthal-Zellerfeld]  
[VB 350]

## Chiroptische Eigenschaften der Cystin-Disulfidbindung

Von R. Schwyzer<sup>[\*]</sup>

Im synthetischen [2,7-Cystin]-Gramicidin S ist der Cyclo-decapeptid-Ring mit einer Disulfidgruppe überbrückt. NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Peptidkette der Verbindung (wie beim Gramicidin S) in der antiparallelen  $\beta$ -Konstellation vorliegt. Abschirmungseffekte zeigen, daß der Disulfid-Brücke P-helikale Chiralität<sup>[1]</sup> zugewiesen werden kann. In Molekel-Modellen beträgt der dihedrale Winkel  $\phi$  etwa 120°. Die P-helikale Anordnung, verbunden mit  $|90^\circ| < |\phi| < |180^\circ|$ , bedingt nach der Theorie<sup>[2]</sup> einen negativen Rotationsbeitrag der langwelligsten Absorptionsbande, was wir durch Messung des Cirkulardichroismus experimentell bestätigen konnten ( $\lambda_{\min} = 271.5$  nm, Rotationsstärke  $R = -12.3 \times 10^{-40}$  erg·cm<sup>3</sup>). Auch der theoretisch geforderte zweite Cotton-Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen läßt sich bei dieser Verbindung gut beobachten ( $\lambda_{\max} = 230$  nm,  $R = +58.6 \times 10^{-40}$ ; Messungen in Äthanol).

[\*] Prof. Dr. R. Schwyzer  
Institut für Molekularbiologie und Biophysik der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule  
CH-8049 Zürich (Schweiz)