

Chloroform hinzu, schüttelt mit einer Lösung von Kaliumhydrogensulfat, Natriumhydrogen-carbonat und mit Wasser, trocknet die Chloroformschicht über Natriumsulfat und dampft i. Vak. zu einem Sirup ein, der bei 10^{-4} Torr destilliert wird. Man gewinnt farblose Öle; die einzelnen Vertreter zeigt Tab. 2.

3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-al-D-ribose

0.02 Mol eines *Triacetyl-D-ribose-mercaptals* werden in 150 ccm Aceton mit 18 g gelbem Quecksilberoxyd, 18 g Quecksilber(II)-chlorid und 5 ccm Wasser 4 Stdn. bei 20° gerührt. Man arbeitet auf, wie für die Darstellung der 5-Trityl-lyxose beschrieben⁸⁾. Das nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Öl wird bei 10^{-4} Torr und 105° Badtemp. destilliert. Man gewinnt 3.8 g (73% d. Th.) eines farblosen Öls mit $[\alpha]_D^{25} : +3.4^\circ$ ($c = 4.57$, in Pyridin).

$C_{11}H_{16}O_7$ (260.2) Ber. C 50.77 H 6.20 Gef. C 50.92 H 6.03

Bis-dimedon-Verbindung: 0.26 g (0.001 Mol) *3.4.5-Triacetyl-2-desoxy-al-D-ribose* und 0.28 g (0.002 Mol) *Dimedon* werden in 20 ccm 50-proz. wäsr. Methanol gelöst und 48 Stdn. bei 20° stehengelassen. Man saugt die dabei abgeschiedenen Kristalle ab, fällt aus dem Filtrat die restliche Verbindung durch Zugabe von Wasser aus und kristallisiert das vereinigte Rohprodukt (0.4 g) aus einem Gemisch von Methanol und Wasser um. Ausb. 0.35 g (67% d. Th.), Schmp. $133.5 - 134.5^\circ$, $[\alpha]_D^{25} : +25.5^\circ$ ($c = 1.32$, in Pyridin).

$C_{27}H_{38}O_{10}$ (522.6) Ber. C 62.05 H 7.33 Gef. C 61.97 H 7.49

WOLFGANG LANGENBECK, HERMANN Mix und
WERNER TITTELBACH-HELMRICH

Über organische Katalysatoren, XLVIII¹⁾

CHELATKATALYSEN VI²⁾

Aus dem Institut für Katalyseforschung Rostock
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Eingegangen am 28. August 1957)

L-Histidin-anhydrid beschleunigt die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Kupferionen. Die Kinetik ist dabei eine andere als bei der Katalyse mit freiem Histidin.

Unter Chelatkatalysen verstehen wir nur solche Reaktionen, deren Katalysatoren bereits Chelate sind. Die zahlreichen Fälle, bei denen freie Metallionen mit den Substraten chelatartige Zwischenstoffe bilden, gehören nicht zu unserem Problem. In erster Linie interessiert uns die Aktivierung von Metallionen durch mehrwertige Komplexliganden.

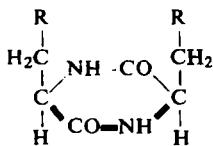
8) H. ZINNER, H. BRANDNER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **89**, 811 [1956].

1) XLVII. Mitteil.: W. LANGENBECK und R. MAHRWALD, Chem. Ber. **90**, 2423 [1957].

2) V. Mitteil.: W. LANGENBECK, S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, im Druck.

Unsere bisherigen Untersuchungen haben es wahrscheinlich gemacht, daß nur solche Chelate, die eine Koordinationslücke besitzen, katalytisch stark wirksam sind³⁾. An diese Lücke wird sich zwar im allgemeinen das Lösungsmittel locker anlagern, es kann aber leicht durch das Substrat verdrängt werden. Nicht nur die Katalysatoren, sondern auch die Zwischenstoffe der Chelatkatalysen scheinen Komplexverbindungen zu sein.

Während wir bisher u. a. freie Aminosäuren mit komplexbildender Gruppe R (Histidin und Arginin) zu Chelatkatalysen herangezogen haben, wollen wir jetzt auch deren cyclische Peptide untersuchen. Der Grundgedanke ist dabei folgender: Bei einem cyclischen Peptid, z. B. einem Dioxopiperazin, das Aminosäuren der gleichen Konfiguration enthält, stehen alle Gruppen $-\text{CH}_2-\text{R}$ in *cis*-Stellung.



Es können sich also zwischen den Gruppen R und Metallionen Chelate bilden, wobei es nur von der Natur des cyclischen Peptids und der Zahl der Gruppen R abhängt, wieviele Koordinationsstellen besetzt werden. Deshalb bieten sich diese Stoffe als interessante Liganden für Chelatkatalysen an. Durch die *cis*-Stellung der Gruppen R ist die Wahrscheinlichkeit der Chelatbildung und damit die Affinität zwischen

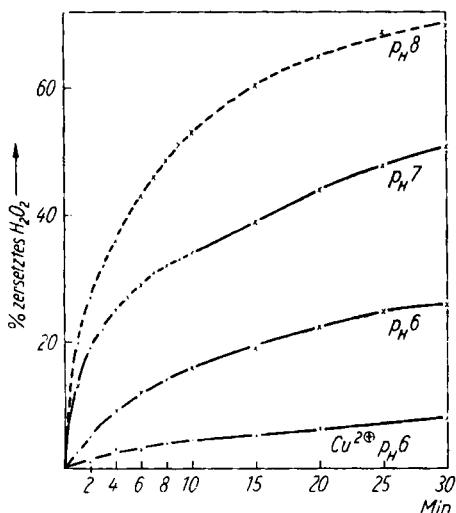


Abbildung 1. Katalasereaktion von Kupfersulfat und L-Histidin-anhydrid bei pH 6, 7 und 8, Mol.-Verhältnis 1:2, und von Kupfersulfat allein

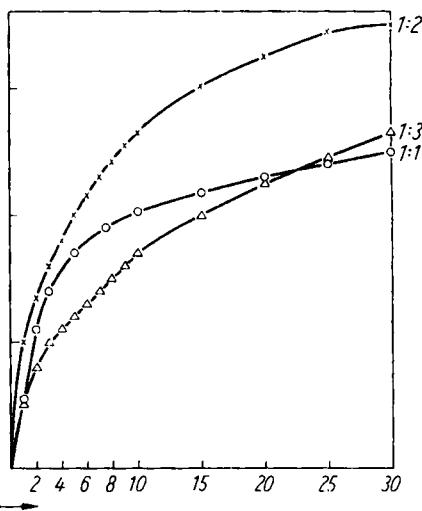


Abbildung 2. Katalasereaktion von Kupfersulfat und L-Histidin-anhydrid bei pH 8. Wechselndes Mol.-Verhältnis von Kupfersulfat zu Histidin-anhydrid

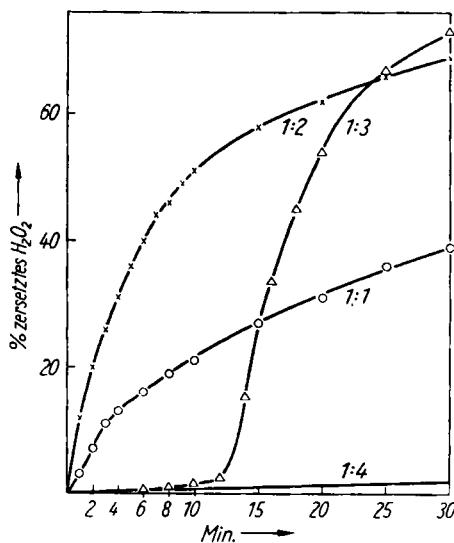
³⁾ Näheres vgl. W. LANGENBECK, Akademievortrag vom 16. 5. 1957. S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, im Druck.

Metallion und Ligand genügend groß. Außerdem gestattet die Beweglichkeit der Moleküle eine räumliche Anpassung der Gruppen R an das Metallion. Am Modell lässt sich das leicht zeigen. Versuche mit cyclischen Peptiden als Chelatliganden haben ein besonderes biochemisches Interesse, da es durchaus denkbar ist, daß Chelate von cyclischen Peptiden in Apofermenten als aktive Gruppen vorkommen³⁾.

Unsere ersten Versuche haben wir mit dem leicht zugänglichen L-Histidin-anhydrid⁴⁾ ($R = \text{Imidazolyl}$) ausgeführt. Abbild. 1 gibt die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von 10^{-3} m Kupferionen mit und ohne Zusatz von Histidin-anhydrid (1:2) bei verschiedenem p_{H} wieder. Bei $p_{\text{H}} 6$ sehen wir eine mehr als dreifache Beschleunigung durch das Histidin-anhydrid. Bei höheren p_{H} -Werten steigt die Geschwindigkeit erwartungsgemäß an. In Abbild. 2 ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Mol.-Verhältnis Kupferion: Histidin-anhydrid dargestellt. Beim Mol.-Verhältnis 1:2 haben wir das Optimum der Wirkung, bei 1:3 bereits eine deutliche Hemmung.

Zum Vergleich haben wir auch Histidin selbst bei verschiedenen Mol.-Verhältnissen zum Kupferion gemessen (Abbild. 3). Auch hier liegt das Optimum bei 1:2, aber im

Abbild. 3
Katalasereaktion
von Kupfersulfat
und L-Histidin
bei $p_{\text{H}} 8$.
Wechselndes
Mol.-Verhältnis
von Kupfersulfat
zu Histidin



Gegensatz zum Histidin-anhydrid beobachten wir bei 1:3 und noch ausgeprägter bei 1:4 bereits deutliche Latenzperioden, die nur durch die oxydative Zersetzung des Histidins allmählich überwunden werden⁵⁾.

Mit der präparativen Darstellung der Kupfer-Histidin-anhydrid-Komplexe und mit der Untersuchung anderer cyclischer Peptide sind wir beschäftigt.

⁴⁾ E. FISCHER und U. SUZUKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 4173 [1905].

⁵⁾ Vgl. die entsprechenden Versuche mit Arginin, H. Mix, Naturwissenschaften 43, 469 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Histidin-anhydrid wurde nach E. FISCHER und U. SUZUKI⁴⁾ dargestellt. Da die Verbindung einen unscharfen Zersetzungspunkt besitzt, haben wir ihre Einheitlichkeit papierchromatographisch festgestellt. Lösungsmittel: Pyridin-Eisessig-Wasser 50:35:15.

Meßverfahren (H. Mix): Der Verlauf der Katalasereaktionen wurde durch volumetrische Messungen des entwickelten Sauerstoffes bestimmt. Dieses Verfahren erlaubte, den jeweiligen Stand der Reaktion auch bei größeren Reaktionsgeschwindigkeiten augenblicklich festzustellen. Auch konnte durch Einbau einer Glaselektrode die Wasserstoffionen-Konzentration ohne Puffer konstant gehalten werden. Das Absinken des p_{H} -Wertes, das durch oxidative Nebenreaktionen auftrat, wurde durch Zugabe von 0.1 n NaOH ausgeglichen.

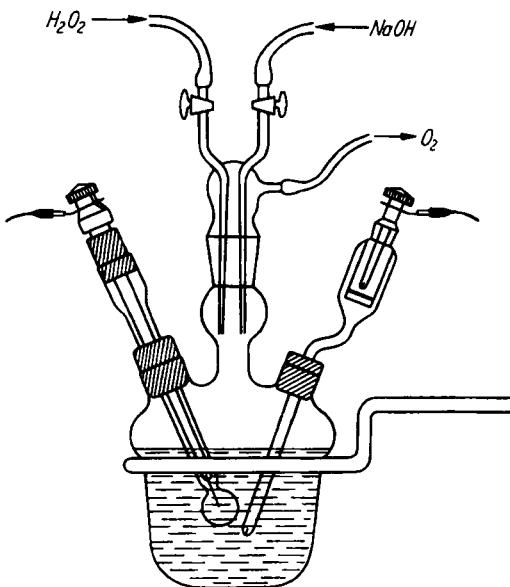


Abbildung 4
Meßapparatur für die
volumetrische
Messung von
Katalasereaktionen

In die beiden äußeren Öffnungen eines dreifach tubulierten Reaktionsgefäßes (Abbildung 4) sind eine Glas- und eine Kalomelektrode gasdicht, aber leicht herausnehmbar eingebaut. In der Mitte erlaubt eine Schliffverbindung die bequeme Vereinigung mit einem Aufsatz, der zwei absperrbare Glaszuführungen und eine Ableitung für den entwickelten Sauerstoff enthält. Diese werden durch Schlauchstücke beweglich mit den Tropfbüretten für die Wasserstoffperoxydlösung und die verdünnte Natronlauge sowie mit der Meßbürette für den freigesetzten Sauerstoff verbunden. Das Gas wird über luftgesättigtem Wasser aufgefangen. Der untere Gefäßteil paßt in die Halterung einer Schüttelvorrichtung, die für eine ständige Bewegung der Reaktionslösung innerhalb eines Thermostaten sorgt.

Zur Versuchsdurchführung wurden 10^{-4} Mol Kupfersulfat und die entsprechende Menge an Chelatliganden (10^{-4} Mol bis $4 \cdot 10^{-4}$ Mol) in luftgesättigtem Wasser gelöst, so daß das gesamte Volumen 100 ccm betrug, und auf das gewünschte p_{H} gebracht. In die auf 20° temperierte Katalysatorlösung wurden sodann 10 ccm 1 m H_2O_2 eingetragen, nach Verschluß der Meßbürette die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt und die Zeit festgestellt. Ein Absinken des p_{H} -Wertes der Reaktionslösung wurde durch fortwährendes Zutropfen

von 0.1 n NaOH verhindert, wobei es möglich war, den p_{H} -Wert innerhalb von ± 0.1 konstant zu halten. Die Menge des entwickelten Sauerstoffes wurde in regelmäßigen Abständen auf 0.1 ccm genau abgelesen und auf trockenes Gas unter Normalbedingungen umgerechnet.

KLAUS BRODERSEN

DIE KONSTITUTION DER AMIDOQUECKSILBERSULFONSÄURE

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen, Anorganische Abteilung
(Eingegangen am 29. August 1957)

Die Amidoquecksilbersulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{SO}_3\text{H}$, liegt nach infrarotspektroskopischen Untersuchungen im festen Zustand als inneres Salz vor: $^{\oplus}\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{SO}_3^{\ominus}$. — Die Darstellung der Monoammoniakate der Methylquecksilber(II)-halogenide, deren Infrarotspektren aufgenommen wurden, wird beschrieben. Die IR-Spektren der Kalium- und Natriumsalze der Quecksilber(II)-disulfonsäure werden mitgeteilt.

Die Darstellung der Amidoquecksilbersulfonsäure ist von O. RUFF¹⁾, der die Verbindung auch als Quecksilber-Ammoniak-Sulfit bezeichnet hat, vor längerer Zeit angegeben worden: Man leitet in eine wäßrige Quecksilber(II)-chloridlösung, die mit Ammoniak im Überschuß versetzt wurde, Schwefeldioxyd ein, bis eine klare Lösung entstanden ist, und engt die Lösung im Vakuum etwas ein. Bei dieser Art der Herstellung fällt die Verbindung in Form von monoklinen Nadeln an.

Im Zusammenhang mit den Konstitutionsbestimmungen an Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen²⁾ ist die Frage nach der Struktur der Amidoquecksilbersulfonsäure von Interesse.

Die Untersuchungen an Hg-N-Verbindungen haben gezeigt, daß bei allen durch Füllung von Quecksilber(II)-Salzlösungen mit Ammoniak darstellbaren Hg-N-Verbindungen vierbindige Stickstoffatome, die durch kovalente Bindungen mit den Quecksilber- bzw. Wasserstoff-Atomen verknüpft sind, neben Anionen vorliegen. Ein dreibindiges Stickstoffatom kann nur dann eine homöopolare Bindung zum Quecksilberatom ausbilden, wenn es einen Substituenten trägt, der eine NH-Acidität hervorruft, z. B. beim Quecksilber(II)-diacetamid, $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{Hg}-\text{NHCOCH}_3$. Ein Quecksilber(II)-diamid, $\text{H}_2\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_2$, konnte trotz zahlreicher Versuche nicht dargestellt werden und scheint nicht zu existieren. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Amidoquecksilbersulfonsäure, wie schon RUFF angenommen hat, ein inneres Salz ist, das vierbindigen Stickstoff enthält. Auch die Amidosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$, liegt nach neueren Untersuchungen^{3, 4)} sowohl in wäßriger Lösung als auch im festen Zustand als $^{\oplus}\text{H}_3\text{N}-\text{SO}_3^{\ominus}$ vor.

1) O. RUFF und E. KRÖHNERT, Z. anorg. allg. Chem. **114**, 203 [1920].

2) K. BRODERSEN, Habilitationsschrift Tübingen 1957 (dort weitere Literaturhinweise).

3) A. M. VUAGNAT und E. L. WAGNER, J. chem. Physics **26**, 77 [1957].

4) H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck) [1957].