

β -, γ - und δ -Valen) und zwei Alkohole der Bruttoformel $C_{15}H_{26}O$, von denen der eine mit Maali-Alkohol identisch sein dürfte. Ferner wurde ein kristallisiertes Phenol, $C_{13}H_{12}O$ gefunden. Ausserdem konnten Acetyl-*l*-borneol, Acetyl-*l*-myrtenol und Isovaleryl-*l*-myrtenol isoliert werden. Durch Craig-Verteilung wurden zwei sehr empfindliche Ester (Isovalerylester I und II) gefunden, die sich durch hohe, einander entgegengesetzte spez. Drehungen auszeichnen. Bei der alkalischen Hydrolyse dieser Ester konnte nur die Isovaleriansäure als Spaltstück gefasst werden, während die zugehörigen Alkohole verharzten.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
SANDOZ, Basel.

137. Die Erdalkalikomplexe von Adenosintetraphosphat, Glycerophosphat und Fructosephosphat

von G. Schwarzenbach und G. Anderegg.

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein zum 60. Geburtstag gewidmet.

(27. V. 57.)

In einer Publikation mit A. E. Martell sind die Stabilitätskonstanten der Calcium- und Magnesiumkomplexe von Adenosinmono-, Adenosindi- und Adenosintriphosphat, sowie von anorganischem Triphosphat $P_3O_{10}^{6-}$ mitgeteilt worden¹⁾. Die Daten sind in der Tab. 1 nochmals aufgeführt, um sie mit den Ergebnissen dieser Untersuchung an den im Titel genannten Phosphorsäurederivaten vergleichen zu können. Es wurde genau dieselbe Methode angewandt, die in der ersten Veröffentlichung eingehend beschrieben worden ist. Als Trägerelektrolyt diente wiederum KCl, um die konstante ionale Stärke von $\mu = 0,1$ zu erzeugen. Von den Phosphorsäuren wurden exakte Neutralisationskurven bei Abwesenheit und Gegenwart verschiedener Konzentrationen des Erdalkalikations aufgenommen. Aus der durch das Erdalkalikation verursachten Senkung der Puffergebiete können dann sowohl die Zusammensetzung der sich bildenden Assoziate ermittelt, als auch deren Bildungskonstanten berechnet werden.

In der ersten Arbeit wurde gezeigt, dass selbst beim anorganischen Triphosphat bei einer Konzentration von 10^{-3} in Gegenwart eines etwa 10fachen Überschusses an Mg^{2+} oder Ca^{2+} nur mononukleare Komplexe entstehen. Das rechtfertigte es, auch beim Adenosintetraphosphat nur die 1:1-Komplexe zu berücksichtigen. Ohne diese An-

¹⁾ A. E. Martell & G. Schwarzenbach, Helv. 39, 853 (1956).

nahme hätte die Messung beim Tetraphosphat wegen der kleinen zur Verfügung stehenden Mengen, die die Aufnahme von nur wenigen Kurven erlaubten, nicht durchgeführt werden können²⁾. Neben dem Komplex $MZ^{2-} - Z^{\lambda-}$ bedeutet das Anion des Komplexbildners — entstehen in Lösungen mit pH-Werten unterhalb $\lg K_{MHZ}^H$ beim anorganischen Triphosphat, dem Adenosintriphosphat und dem Adenosintetraphosphat noch Hydrogenkomplexe der Zusammensetzung MHZ^{3-} .

Die in der Tabelle aufgeführten Zahlen haben die Bedeutung von Konzentrationskonstanten:

$$K_{HZ} = \frac{[HZ]}{[H] \cdot [Z]} ; \quad K_{H,Z} = \frac{[H] \cdot [Z]}{[H] \cdot [HZ]} ; \quad K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]} ;$$

$$K_{MHZ}^M = \frac{[MHZ]}{[M] \cdot [HZ]} ; \quad K_{MHZ}^H = \frac{[MHZ]}{[H] \cdot [MZ]} .$$

Die Phosphate sind folgendermassen bezeichnet:

AMP	Adenosinmonophosphat	ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat	ATeP	Adenosintetraphosphat
GIP	Glycerophosphat	FrP	Fructosephosphat
TP	anorganisches Triphosphat		

Die Genauigkeit der Zahlen beträgt etwa $\pm 0,05$ Einheiten für $\lg K_{MZ}$ und $\pm 0,1$ bis $0,2$ für $\lg K_{MHZ}$.

Bildungskonstanten für $\mu = 0,1$ (KCl) und 20°.

Z	$\lg K_{HZ}$	$\lg K_{H,Z}$	$\lg K_{CaZ}$	$\lg K_{CaHZ}^C$	$\lg K_{CaHZ}^H$	$\lg K_{MgZ}$	$\lg K_{MgHZ}^M$	$\lg K_{MgHZ}^H$
GIP	6,07		1,66			1,80		
FrP	5,84		1,47			1,59		
AMP	6,14	3,81	1,41			1,69		
ADP	6,35	3,99	2,78			3,11	1,5	4,7
ATP	6,50	4,05	3,60	1,8	4,7	4,00	2,0	4,5
ATeP	6,79	4,09	nicht untersucht			4,22	2,7	5,3
TP	7,87	5,43	4,95	3,1	6,0	5,80	3,7	5,8

Seit unserer letzten Veröffentlichung sind auch von *Smith & Albery*³⁾ Stabilitätszahlen der Erdalkalikomplexe der Adenosinphosphate mitgeteilt worden. Deren Ergebnisse stimmen für AMP und ADP mit den unsrigen ausgezeichnet überein; ihre Werte für $\lg K_{MZ}$ der ATP sind hingegen um $0,3 - 0,5$ Einheiten kleiner, was sicherlich auf die höhere von den Amerikanern gewählte ionale Stärke ($\mu = 0,2$) und den andern Trägerelektrolyten $[(C_3H_7)_4NCl^-]^+$ zurückzuführen ist, auf den das Assoziat des dreifach geladenen Anions der ATP besonders stark anspricht. Ältere Angaben über die Stabilität der Komplexe von

²⁾ Herrn Dr. J. Riaflaub möchten wir für die Überlassung von Adenosintetraphosphat der Firma „Singer Chem. Comp.“, St. Louis (USA), bestens danken.

³⁾ R. M. Smith & R. A. Albery, J. Amer. chem. Soc. **78**, 2376 (1956).

ADP und ATP⁴⁾) sind in schlechter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Die beiden nun neu untersuchten Monophosphate GIP und FrP verhalten sich fast genau gleich wie AMP, was erneut eine Stütze für die Auffassung¹⁾ ist, dass das Metallion einzig und allein durch die Phosphatgruppe festgehalten wird und der Adeninrest daran nicht beteiligt ist.

Beim Adenosintetraphosphat setzt sich das stetige Ansteigen der Werte für $\lg K_{HZ}$ und $\lg K_{H,Z}$, die beim Übergang von AMP zu ADP und ATP festgestellt werden konnten, gleichmässig fort. Der Adeno-

sinrest übt eine acidifizierende Wirkung auf die endständige $-OPO_2^{2-}$.

Gruppe aus, welche das erste Proton aufnimmt, und diese Wirkung muss natürlich mit wachsender Entfernung abnehmen. Andererseits wächst beim Übergang von AMP zu ATeP die negative Ladung des Anions, so dass auch die Tendenz für die Anlagerung des zweiten Protons an die Aminogruppe des Adeninrestes ($\lg K_{H,z}$) ansteigt.

Der Magnesiumkomplex des Adenosintetraphosphats ist nur wenig stabiler als derjenige von ATP, währenddem K_{MZ} beim Übergang von AMP zu ADP und von ADP zu ATP sehr stark ansteigt. Das bedeutet offenbar, dass das Tetraphosphat für das Magnesium kaum als vierzähliger Ligand dienen kann, weil die drei kondensierten Chelatringe, die sich dann ausbilden müssten, nicht spannungsfrei wären. Das braucht beim Calcium nicht analog zu sein wegen des grösseren Radius des schweren Erdalkali-Ions. Man beobachtet es bei Chelatkoplexbildnern ganz allgemein, dass mit der Zunahme der Zahl der Ligandatome das Mg^{2+} hinter dem Ca^{2+} in Rückstand gerät⁵⁾.

SUMMARY.

In completion of earlier measurements the stability constants of the complexes with glycerinphosphate, fructosephosphate and adenosintetraphosphate have been determined.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH.

⁴⁾ K. Burton & H. A. Krebs, Biochem. J. **55**, 94 (1953); V. DiStefano & W. F. Neuman, J. biol. Chemistry **200**, 759 (1953).

⁵⁾ G. Schwarzenbach und Mitarb., Helv. **28**, 1133 (1945); **30**, 1303 (1947); **32**, 1175 (1949).