

den erhält man am C-2 acylierte Imidazoliniumsalze, deren leichte hydrolytische Spaltbarkeit im Hinblick auf die biochemische Funktion der Tetrahydrofolsäure [41] bemerkenswert erscheint.

Chemisorption von Kohlenmonoxyd an Nickelfilmen

G. Wedler und M. Fouad, Hannover

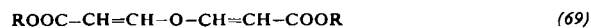
Die Adsorption von CO an aufgedampften, dünnen Nickelfilmen führt zu Änderungen des elektrischen Widerstandes der Filme, die zu Aussagen über die Chemisorption herangezogen werden können. Es gelang, die Filme wahlweise gleichmäßig oder ungleichmäßig mit CO zu belegen. Aus den Widerstandsänderungen folgt, daß die auf dem Nickel adsorbierten CO-Molekeln bei 77 °K weitgehend unbeweglich, bei 273 °K dagegen beweglich sind.

Aus der Änderung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Stärke der (gleichmäßigen) Belegung, der Stärke der Filme und der Temperatur ergeben sich Hinweise auf die Art der elektronischen Wechselwirkung und damit auf die Art der Bindung Adsorbens-Adsorbat. Es kann noch nicht entschieden werden, ob die Widerstandserhöhung durch eine Verringerung der Dicke des leitenden Films infolge der Bildung einer nichtleitenden Verbindung an der Oberfläche oder durch eine Verringerung der mittleren freien Weglänge der Elektronen wegen Störzentrenbildung an der Oberfläche zustandekommt. Ein direkter Elektronenübergang zwischen Adsorbens und Adsorbat ist auszuschließen.

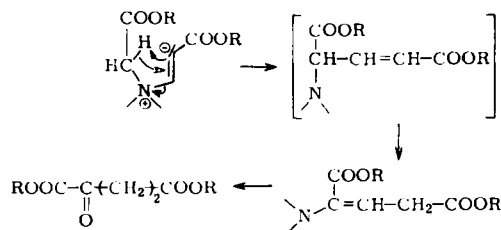
Reaktionen des Acetylencarbonesters mit tertiären Aminen

E. Winterfeldt, Berlin

Die Reaktion zwischen tertiären Aminen und Propiolester, die normalerweise sehr heftig und unter völliger Verharzung verläuft, führt bei hoher Verdünnung und niedrigen Temperaturen zu definierten Reaktionsprodukten. Während Propiolester im wasserfreien Medium zum Hexa-en-in-dicarbonester dimerisiert, führt der Zusatz von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff zur Addition an die Dreifachbindung. Wasser addiert sich zweimal zum bisher nicht beschriebenen Bis-äther des Malonalbaldehyds (69). β -Aminocarbonylverbindungen (Ketone wie Ester) erleiden unter sehr milden



Bedingungen Hofmann-Abbau zu β -Aminoacrylestern. α -Aminocarbonylverbindungen werden unter Michael-Addition am α -C-Atom alkyliert; die dabei sich bildenden En-amine lassen sich zu Ketonen verseifen.



Die gleiche Reaktion wird auch bei vinylogenen Verbindungen vom Typ des γ -Aminocrotonesters beobachtet.

Zur Katalyse bei der Ribonuclease-Reaktion

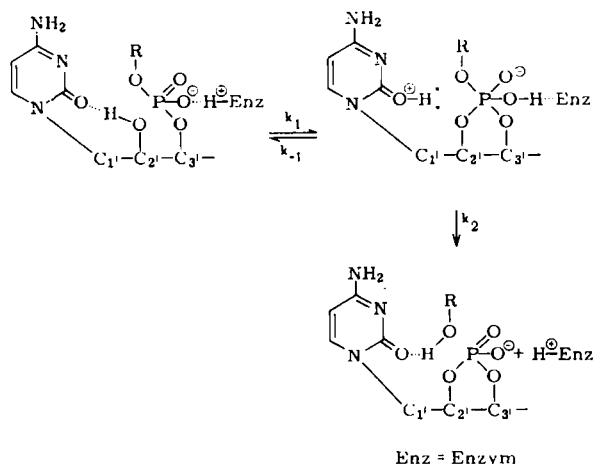
H. Witzel, Marburg/L.

Dieser Enzymreaktion, bei der Diester der 3'-Pyrimidin-nucleotide gespalten werden, soll ein Mechanismus zugrunde liegen [42a], bei dem die Pyrimidinbase an der Katalyse be-

[41] Vgl. L. Jaenicke, Angew. Chem. 73, 449 (1961).

[42a] H. Witzel, Liebigs Ann. Chem. 635, 192 (1960)

teiligt ist und die Phosphatgruppe vom Enzym aktiviert wird. Kinetische Untersuchungen zeigten, daß k_1 dem Angriff der 2'-OH-Gruppe auf den Phosphor und der Bildung eines Zwischenzustandes mit 5-bindigem Phosphor zugeschrieben werden kann.



Dabei übernimmt die Pyrimidinbase mit dem C-2-Sauerstoff das Proton der 2'-OH-Gruppe und katalysiert dann als konjugate Säure den Zerfall des Zwischenzustandes, wobei das Proton durch seine Stellung die Möglichkeit hat, am 2'-Sauerstoff (Rückreaktion; k_{-1}) oder am Sauerstoff des abzuspaltenden Alkohols (Produktbildung; k_2) anzugreifen.

Veränderungen an der Pyrimidinbase beeinflussen k_2 , kaum aber $K_m \left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \right)$. Aus der Konstanz der K_m -Werte bei einer Veränderung von k_2 (und entsprechend k_{-1}) muß geschlossen werden, daß k_1 (basenkatalysiert von der Pyrimidinbase) und k_2 sowie k_{-1} (säurekatalysiert von der protonierten Pyrimidinbase) gleichzeitig erhöht werden können. Dies erzwingt die Annahme, daß während der Reaktion die Elektronendichte am C-2-Sauerstoff der Pyrimidinbase wechselt und daß generell die Reaktionsgeschwindigkeit nur von einer aktuellen Elektronendichte bestimmt wird, nicht aber von der durch ein Protonengleichgewicht gemessenen Durchschnittselektronendichte. Aus den Messungen an einer Reihe von Verbindungen kann geschlossen werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von der leichten Polarisierbarkeit innerhalb der Pyrimidinbase und der Gegenwart einer solvatophilen Gruppe abhängen. Ist R = Adenosin, erhöht sich die Geschwindigkeit gegenüber R = Methyl um einen Faktor >1000 ohne wesentliche Änderung vom K_m . Diese Steigerung ist wahrscheinlich auf eine π -Wechselwirkung mit der Pyrimidinbase und eine Erhöhung ihrer Polarisierbarkeit zurückzuführen [42b].

Bestimmungs- und Trennungsverfahren für Gold

Max Ziegler, Göttingen

Gold läßt sich als Tributylammoniumchloroaurat extrahieren und aus nichtwässrigen Lösungen dieser Verbindung elektrolytisch abscheiden.

Als extraktionsfördernde Mittel zur Trennung des Goldes von 10⁵-fachen Mengen an Übergangsmetallen können Aminoxyde oder substituierte Säureamide dienen. Einige Dialkylformamide, Dialkylacetamide, substituierte Harnstoffe und substituierte Amide der Mineralsäuren sind zu Trennungen geringer Mengen Gold von großen Mengen auch der Platinmetalle durch Flüssig-flüssig-Extraktion geeignet. Der Substitutionsgrad und die Stellung der Substituenten in den Harnstoffen ist ausschlaggebend. Gut geeignet ist z.B. Hexamethyl-phosphorsäuretriämid.

[42b] H. Witzel u. E. A. Barnard, Biochem. biophysic. Res. Commun. 7, 289, 295 (1962).