

K und Q) erscheint möglich, wenn nach basenkatalysierter Cyclisierung an die dabei gebildete Methylengruppe Phosphat addiert wird und anschließend Umesterung eintritt.

V. Prelog (Zürich) berichtete über die Produkt- und Substratstereospezifität der enzymatischen Reduktion von Carbonyl-Verbindungen. Einige Mikroorganismen reduzieren Ketone mit hoher Stereospezifität zu Alkoholen. Eine für diese Stereospezifität verantwortliche Ketonreduktase aus *Curvularia falcata* konnte in hochgereinigter Form erhalten werden. Ihre Substrat- und Stereospezifität wurde mit derjenigen einer Ketonreduktase aus Schweineleber und der Pferdeleber-ADH verglichen. Während die Pferdeleber-ADH den A-Wasserstoff vom reduzierten Pyridinucleotid transferiert, übertragen die beiden anderen Ketonreduktasen den B-Wasserstoff. Aus Versuchen mit etwa 30 Substraten, deren absolute Konfiguration bekannt ist, konnte für die Substrat-spezifität der A- und B-Enzyme eine Regel abgeleitet werden, nach der die Anordnung der Substituenten in den Substraten für die A- und B-Enzyme angegeben werden kann. Sie wird zurückgeführt auf den kleinen Abstand und somit auf die starken abstoßenden Wechselwirkungen zwischen der großen Carboxamidgruppe des Coenzysms und den Substituenten des Substrates. Für die Bevorzugung von Substraten, in welchen der übertragene Wasserstoff eine äquatoriale oder axiale Lage am Cyclohexan besitzt, wird der räumliche Bau des Enzymproteins verantwortlich gemacht. Durch den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit Methylcyclohexanolen und -hexanonen sowie α - und β -Dekalolen und -Dekalonen ließ sich der Raum an der Proteinoberfläche abtasten, der für die Reaktion und die Bindung des Substrates frei sein muß. Das Kohlenstoffgerüst der Substratmoleküle kann als Teil des Diamantgitters aufgefaßt werden, dessen Lage gegenüber Coenzym und Enzym durch die räumliche Anordnung des Übergangszustandes der Wasserstoffübertragung bestimmt ist. Damit lassen sich Voraussagen über die Reaktivität von bisher nicht untersuchten Substraten machen.

Um die Bedeutung des ADP-Teiles in den Pyridinucleotiden für die Bindung und Aktivierung des Nicotinamid-Adenin-Dinucleotids durch Dehydrogenasen kennenzulernen, synthetisierte *G. Pfeiderer* (Frankfurt/M.) NAD-Analoga mit substituiertem Purinring und das adeninfreie Analog des NAD. Ersatz der NH_2 -Gruppe durch eine OH- oder SH-Gruppe hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Coenzymfunktion. Tritt Cytosin an die Stelle des Adenins, so nimmt insbesondere bei Hefe-ADH und Äpfelsäuredehydrogenase die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Entfernung des Adenins lässt die Reaktivität bei allen Dehydrogenasen sehr stark absinken. Aus den vergleichenden Untersuchungen geht hervor, daß die Coenzymspezifität bei Leber-ADH und Glutaminsäuredehydrogenase am wenigsten ausgeprägt ist. Um Auskünfte über die Aktivierung des Coenzysms durch das Enzym

zu erhalten, wurden Modellreaktionen studiert. So erfährt die nucleophile Addition des CN^- an NAD in Gegenwart von Milchsäuredehydrogenase eine 10- bis 20-fache Steigerung, und die Dissoziation der Sulfitaddukte von NAD und NAD-Analoga ist in Gegenwart der Dehydrogenasen stark zurückgedrängt.

Struktur und Wirkungsweise NAD-abhängiger Dehydrogenasen erörterte *H. Sund* (Freiburg/Br.). Bei der Hefe-ADH ist die Dissoziation des ADH-NAD $^{+}$ -Komplexes pH-unabhängig. Die Bindung des Substrates an das Enzym hängt unterhalb pH 8,5 etwas, oberhalb pH 8,5 nicht vom pH-Wert ab. Die pH-Abhängigkeit der Gesamtreaktion läßt sich beschreiben unter der Annahme, daß vier verschiedene protonierte, unterschiedlich aktive ternäre Komplexe existieren. Die pK-Werte dieser Komplexe betragen 6,78, 7,21 und 8,67 und sind drei Gruppen zuzuordnen, die selbst an der Bindung der Substrate nicht beteiligt sind, wohl aber infolge ihres Protonierungsgrades die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Sie können in der Nähe der gebundenen Substrate lokalisiert sein und damit das aktive Zentrum beeinflussen. Es ist aber auch denkbar, daß diese Gruppen an Wasserstoff- und hydrophoben Bindungen beteiligt sind, die für eine bestimmte, den Ablauf der Reaktion ermöglichte Konformation des Proteinmoleküls verantwortlich sind.

Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und enzymatischen Eigenschaften lassen sich besonders deutlich an der Glutaminsäuredehydrogenase aus Rinderleber zeigen. Aus Diffusions-, Sedimentations- und Viscositätsmessungen geht hervor, daß dieses Enzymprotein im assoziierten Zustand als langgestrecktes Teilchen mit einem Teilchengewicht von etwa zwei Millionen vorliegt. Bei der Dissoziation zerfällt es in symmetrischere Teilchen; das kleinste, enzymatisch noch aktive besitzt ein Teilchengewicht von etwa 250000. Einige Verbindungen erhöhen die Dissoziation und hemmen die enzymatische Aktivität, andere erhöhen die Assoziation und aktivieren das Enzym. Wahrscheinlich reagieren die Verbindungen mit den funktionellen Gruppen des Enzymproteins oder ändern seine Kettenkonformation. Hierdurch können sowohl das Gleichgewicht zwischen den Protein-teilchen als auch die Enzymkatalyse beeinflußt werden, ohne daß, wie bisher angenommen, ein direkter Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Enzymaktivität bestehen muß.

Zink übt eine wichtige Funktion bei den durch Hefe- und Leber-ADH katalysierten Reaktionen aus. Allen anderen pyridinucleotid-abhängigen Dehydrogenasen liegt offenbar in bezug auf das Zink ein anderer Mechanismus zu Grunde. Bei ihnen scheint Zink weder an der Bindung des Coenzys noch am Wasserstofftransport beteiligt zu sein, und es muß im Augenblick dahingestellt bleiben, ob es außer den ADH's aus Hefe und Pferdeleber weitere pyridinucleotid-abhängige Zinkmetalldehydrogenasen gibt.

[VB 718]

Deutsche Glastechnische Gesellschaft

20. bis 23. Mai 1963 in Münster (Westf.)

Die 37. Glastechnische Tagung fand vom 20. bis 23. Mai 1963 in Münster (Westf.) statt.

Aus den Vorträgen:

Großflächenbelegung von Glas zur Änderung der Strahlungsdurchlässigkeit

H. Schröder, Mainz

Die Belegung großer Glasflächen mit transparenten dünnen Schichten interessiert hauptsächlich für folgende Zwecke: Dämpfung und Farbänderung des eindringenden Lichts, Schwächung des infraroten (und ultravioletten) Anteils von Strahlungen, insbesondere der Sonnenstrahlung, Entspiege-

lung und Teilverspiegelung von Tafelglas, Erzeugung leitfähiger Glasoberflächen. Es werden teils metallische, teils dielektrische Schichten verwendet. Nach der Vakuum-Aufdampfmethoden werden große Flächen wegen der schwierig einzuhaltenden Schichtdicke meist nur mit Metall belegt (mit Grundierungs- und Deckschichten), wobei sich besonders Gold als Schutz gegen Hitzestrahlungen gut bewährt. Das neu entwickelte Tauchbeschichtungsverfahren ermöglicht die Herstellung von fest haftenden, optisch klaren und gleichmäßigen Oxydschichten mehrerer Elemente, wobei plane oder zylindrisch gekrümmte Flächen auch mehrfach belegt werden können. Die Lösungen, aus denen sich die Filme auf der Glasoberfläche beim Auftauchen niederschlagen, bestehen im wesentlichen aus schwer kristallisierbaren organi-

ischen Verbindungen der betreffenden Elemente. Die Umwandlung in die Oxyde geschieht teils durch Hydrolyse, teils durch Pyrolyse bei der anschließenden Wärmebehandlung. Durch die verschiedenartigen optischen Eigenschaften der Oxydschichten und ihrer Kombinationen kann der spektrale Transmissions- und Reflexionsgrad von Gläsern vielfältig modifiziert werden. Es lassen sich z. B. selektiv wärmereflektierende Beläge herstellen, welche bis zu 50 % der auftreffenden Sonnenstrahlungsenergie reflektieren und dadurch den Temperaturanstieg in besonnten Räumen entsprechend reduzieren.

Zur Erzeugung von transparenten Schichten hoher Oberflächenleitfähigkeit eignen sich vorzugsweise Verfahren, bei denen Metallverbindungen als Dämpfe oder zerstäubte Lösungen auf die hoherhitzte Glasoberfläche geleitet und dabei zersetzt werden; die so erzeugten Oxydschichten (besonders SnO_2) zeigen typische Halbleiter-Erscheinungen und z. T. im Infraroten ein metallisch hohes Reflexionsvermögen.

Glas als Werkstoff für Festkörper-Laser

E. Deeg, M. Faulstich und N. Neuroth, Mainz

Der zeitliche Verlauf der induzierten Emission [1] von Nd-dotiertem Glas ändert sich charakteristisch, wenn man die Dauer und Intensität des Anregungslichtes variiert. Bei Anregung mit Schwellenenergie über eine Zeit von etwa $1/2$ msec (Halbwertszeit der Blitzlampe) tritt praktisch nur ein Emissionsakt in einer Zeit von der Größenordnung μsec auf. Verlängert man die Blitzdauer (Intensität jeweils = Schwellenenergie), so beobachtet man eine Folge von Emissionsakten. Steigert man andererseits die Anregungsenergie auf das 1,5-fache der Schwellenenergie (Blitzdauer 3 msec), so beobachtet man eine quasi-kontinuierliche Emission über etwa 1 msec, d. h. die Emission wird nicht mehr ganz unterbrochen, zeigt jedoch weiterhin Intensitätsschwankungen. Diese sind bei Grundgläsern von verschiedener Zusammensetzung unterschiedlich stark. Die Intensitätsverteilung des emittierten Lichtes über den Querschnitt des Stabes ist ungleichmäßig; vermutlich ist dies in der Hauptsache durch Inhomogenitäten bedingt.

Eine besondere Ausführungsform des Glaslasers sind die Lichtleitfasern. Sie bestehen aus einem Faden aus hochbrechendem Glas, um den ein Mantel aus tiefbrechendem Glas geschmolzen ist. Durch Vielfach-Reflexion wird das in den Kern eindringende Licht durch ihn hindurchgeleitet. Wenn man den hochbrechenden Kern der Faser aus Nd-dotiertem Glas herstellt, so kann man in einer solchen Faser auch induzierte Emission erzeugen.

Zum Verhalten von Halogeniden in Bleigläsern

L. Merker, Würzburg

Im Bleiorthosilicat $2 \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ läßt sich ca. $1/4$ des PbO -Gehaltes molar durch PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 oder PbJ_2 ersetzen; es entstehen beim Erhitzen im abgeschlossenen Raum homogene Schmelzen, die beim Abkühlen ebenso wie Bleiorthosilicat glasig erstarren. Die Dichte der Gläser wird entsprechend dem Platzbedarf der Halogenid-Ionen (2 Hal werden für 1 O eingeführt) erniedrigt, die Lichtbrechung jedoch durch Brom und insbesondere Jod (hohe Polarisierbarkeit) erheblich erhöht. Man erhält Werte über $n_D = 2,2$. Das Lichtabsorptionsverhalten der halogenhaltigen Gläser entspricht etwa dem der Bleihalogenide, das halogenfreie Ausgangsglas läßt außerdem deutlich den Einfluß der Schmelzweise (Sauerstoffpartialdruck, Auflösung von Tiegelmaterial) erkennen. Die elektrische Leitfähigkeit des an sich sehr schlecht leitenden Bleiorthosilicatgläsern wird durch sämtliche Halogene stark erhöht, und der Überführungsversuch läßt in allen untersuchten Fällen reine Anionenleitfähigkeit erkennen.

[1] (Wellenlänge 1,06 μ).

Entglasungsversuche führen in einem bestimmten Temperaturbereich zur Bildung pyromorphitartiger Phasen (Pyromorphit = $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$). Die Abhängigkeit der Gitterkonstanten von Art und Menge des im Glas vorhandenen Halogens legt den Schluß nahe, daß in diesen kristallinen Verbindungen SiO_4 -Tetraeder-Sauerstoff teilweise durch die Halogene ersetzt wird.

[VB 727]

Schwingungsspektren und gruppencharakteristische Frequenzen von Bor-Verbindungen

Walter J. Lehmann, Los Angeles, California (USA)

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 30. Mai 1963 in Stuttgart

Die Diboran-Derivate [1] RB_2H_5 , 1.1- $\text{R}_2\text{B}_2\text{H}_4$, 1.2- $\text{R}_2\text{B}_2\text{H}_4$, $\text{R}_3\text{B}_2\text{H}_3$ und $\text{R}_4\text{B}_2\text{H}_2$ sowie die ^{10}B -angereicherten, B-deuterierten, C-deuterierten und vollständig deuterierten Derivate ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5) wurden hergestellt und IR-spektroskopisch untersucht. Die Frequenzen konnten Molekülschwingungen zugeordnet werden. Es waren einige verhältnismäßig scharf abgegrenzte charakteristische Frequenzen zu erkennen. 1.2- $\text{R}_2\text{B}_2\text{H}_4$ ist wesentlich beständiger als *A. B. Burg* annahm. Die Disproportionierung $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{H}_2$ zu $(\text{CH}_3)_3\text{B}_2\text{H}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ wurde spektroskopisch verfolgt.

Die Spektren von $\text{B}_2\text{H}_5\text{D}$ (Mischung von zwei Isomeren) und $\text{B}_2\text{D}_5\text{H}$ konnten durch Kompensationsmethoden getrennt erkannt und die Frequenzen Molekülschwingungen zugeordnet werden [2].

$\text{F}_3\text{B}_3\text{O}_3$ wurde als Boroxolderivat erkannt, wozu auch die *Lehmannsche Durchschnittsregel* beitrug [3]. Beispielsweise ist

$$\nu(\text{A}-\text{B}_1) = 1/2 [\nu_{\text{sym.}}(\text{AB}_2) + \nu_{\text{uns.}}(\text{AB}_2)]$$

IR-, Massen- und Kernresonanzspektrum charakterisieren die Reaktionsprodukte von Diboran und Butadien als ringförmige 1.2-Alkyldiborane [4].

[VB 720]

Anlagerungen von Radikalen an Allene

T. L. Jacobs, Los Angeles (USA)

GDCh-Ortsverband Unterfranken, am 31. Mai 1963

Äthylthiyl- und Phenylthiyl-Radikale reagieren mit Allen, 1.2-Butadien und 3-Methyl-1.2-butadien zu 1:1- und 2:1-Addukten, die sich mit hoher Ausbeute bilden. Aus Äthylthiyl und Allen entstehen bei 70°C mit Azobisisobutyronitril als Initiator Äthylallylsulfid, 1.2-Diäthylthiopropan und 1.3-Diäthylthiopropan. Das Radikal greift zu 13 % am zentralen C-Atom und zu 87 % an den beiden endständigen Kohlenstoffatomen an. Die Reaktion wird durch 4-tert. Butyl-brenzcatechin verhindert.

1.2-Butadien wird von Äthylthiyl-Radikalen an allen drei doppelt gebundenen C-Atomen angegriffen. Dabei entstehen cis- und trans-Äthylcrotysulfid, Äthyl-2-methylallylsulfid, cis- und trans-2-Äthylthio-2-butene sowie meso- und (\pm) -2.3-Bis-(äthylthio)-butan. Die Produkte ließen sich gaschromatographisch trennen und bestimmen, doch konnte dabei nicht

[1] W. J. Lehmann u. J. Shapiro, *Spektrochim. Acta* 17, 396 (1961) und darin angeführte Veröffentlichungen.

[2] W. J. Lehmann, J. F. Ditter u. J. Shapiro, *J. chem. Physics* 29, 1248 (1958); 31, 549 (1959).

[3] W. J. Lehmann, *Spectroscopia Molecular* 9, 62 (1960); *J. molecular Spectroscopy* 7, 1, 261 (1961); H. D. Fisher, W. J. Lehmann u. J. Shapiro, *J. physic. Chem.* 65, 1166 (1961).

[4] H. G. Weiss, W. J. Lehmann u. J. Shapiro, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3840 (1962).