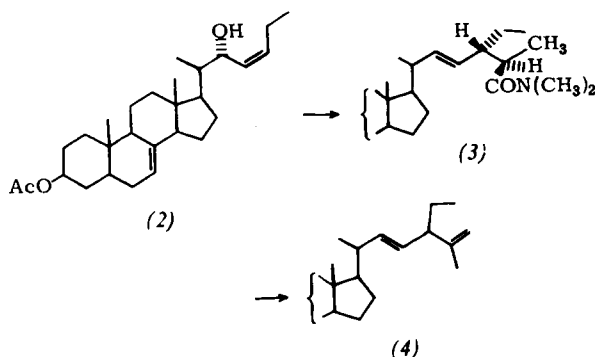


(ca. 90 %) *threo*-(1) (erkennbar an den NMR-Spektren, nachgewiesen durch Lemieux-Abbau und Verseifung zu den Dimethylbernsteinsäuren). Da die Konfiguration der Keten-*O,N*-acetal-Doppelbindung nicht bekannt ist, läßt sich dieses Resultat entweder mit einem sesselförmigen Übergangszustand deuten (vgl. [3], Ketenacetal dann mit *Z*-Konfiguration), in dem mit *cis*-Butenol als Ausgangsmaterial beide Methylgruppen quasi-axial stünden, oder mit einem wannen-förmigen Übergangszustand (Ketenacetal dann mit *E*-Konfiguration).

Bei der Synthese der Sterinseitenkette von (4) läuft die Umlagerung nahezu stereospezifisch ab. Aus dem Δ^{23} -*cis*-Steroidalkohol (2) bildet sich ein praktisch einheitliches



Amid (3), das die *threo*-Konfiguration hat, wenn der Umlagerungsmechanismus dem von Butenol entspricht. Die Konfiguration der Alkoholgruppe in (2) (wahrscheinlich 22 β) muß nach Modellbetrachtungen auf C-24 von (3) übertragen werden. Reduktion mit LiAlH₄ und Cope-Abbau gibt daraus das Sterin, das auch im Kürbis vorkommt. Der zu (2) epimere Alkohol führt zum 24-epimeren Sterin (3).

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sucrow und Dipl.-Chem. B. Girgensohn Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] A. E. Wick, D. Felix, K. Steen u. A. Eschenmoser, *Helv. chim. Acta* 47, 2425 (1964); D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick u. A. Eschenmoser, *ibid.* 52, 1030 (1969).

[2] W. Sucrow, *Angew. Chem.* 80, 626 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 629 (1968).

[3] P. Vitorelli, T. Winkler, H. J. Hansen u. H. Schmid, *Helv. chim. Acta* 51, 1457 (1968).

Zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Enzymen

Von G. Talsky (Vortr.) und W. Müller [*]

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit einer Reihe nativer und modifizierter Enzyme mit ihren Substraten, darunter Lipase^[1], Xanthin-Oxidase^[2], Urease^[3], Papain^[4], Trypsin^[5], Chymotryp-

sin^[5] und Ribonuclease, zeigte, daß sich bei genügend kleinen Temperaturintervallen (TKI-Technik) die in der Literatur beschriebenen Abweichungen im Arrhenius-Diagramm, nämlich eine gekrümmte Kurve oder zwei sich schneidende Geraden, in einen Kurvenzug auflösen lassen. Es ist deshalb nicht möglich, in Abwesenheit von Puffer und Salzen für ein Enzym-Substrat-System über einen größeren Temperaturbereich eine einheitliche experimentelle Aktivierungsenergie anzugeben, vielmehr muß man neben praktisch linearen Abschnitten Temperaturgebiete unterscheiden, in denen Temperaturanomalien auftreten.

Durch Variation des Reaktionsmilieus kann man die Bereiche anomalen Temperaturverhaltens verschieben oder zum Verschwinden bringen. Die Ergebnisse führten zu dem Schluß, daß Enzyme in mehr als nur einer aktiven Konformation existieren, die innerhalb weniger Grade ineinander übergehen können. Unter Annahme eines Gleichgewichtes zwischen jeweils zwei aktiven Formen des Enzyms und einer Kooperativität von 80–100 Bindungen pro Enzymmolekel läßt sich der experimentelle Verlauf der Kurve gut berechnen. Am Beispiel des Systems Ribonuclease A -- cyclisches Cytidinphosphat sowie RNase-Ribonucleinsäure wird das anomale Temperaturverhalten demonstriert.

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Talsky und Dipl.-Chem. W. Müller Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule 8 München 2, Arcisstraße 21

[1] F. Parat u. G. Talsky *Z. Naturforsch.* 22b, 524 (1967); G. Talsky, *ibid.* 22b, 1111 (1967).

[2] G. Talsky u. G. Fink, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 348, 1141 (1967).

[3] G. Talsky u. G. Klunker, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 348, 1372 (1967).

[4] G. Talsky u. J. Maris, *Z. Naturforsch.* 23b, 645 (1968).

[5] G. Talsky, *Tagungsberichte der Biophysikalischen Tagung in Baden bei Wien*, Verlag der Wiener Medizinischen Akademie, 1968.

Herstellung und Untersuchung von Zirkoniumphosphataustauschern mit Trenneigenschaften für Lanthanoide und Actinoide

J. Treplan (Vortr.) und H.-J. Born[*]

Auf der Suche nach möglichst strahlenresistenten Ionenaustauschern wurde versucht, das Verfahren von *Amphlett* so zu variieren, daß die erhaltenen Produkte eine möglichst hohe Ionenaustauschkapazität gegenüber den dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden haben.

Besonders wurde darauf geachtet, die Bedingungen für die Herstellung soweit festzulegen, daß reproduzierbare Produkte hergestellt werden können. Die durch die Variation der Bedingungen entstandenen Zirkoniumphosphatpräparate wurden hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

Für die dreiwertigen Ionen (Testsubstanz Eu³⁺) wurde eine Kapazität von 0.12–1.81 mval/g bei pH = 4 festgestellt. Im Vergleich dazu beträgt die Kapazität für einwertige Elemente zwischen 0.19 und 2.3 mval/g. Diese Werte konnten auch durch potentiometrische Titration bestätigt werden.

Bei chargenweisen Versuchen wurden die Verteilungsverhältnisse einiger Lanthanoiden- und Actinoidenelemente im System Zirkoniumphosphat-HCl bestimmt, wobei die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Säurestärke dem theoretischen Wert entsprach. Es erwies sich als vorteilhaft, bei höheren Temperaturen zu arbeiten.

Zur Strukturaufklärung wurde zunächst das Verhältnis Zr:Phosphat bestimmt, wobei die gravimetrische und die aktivierungsanalytische Methode ein Verhältnis von 1:2 lieferte, was der von *Blumenthal* vorgeschlagenen Struktur entspricht. Daneben wurden von den einzelnen Präparaten bei 30, 45, 75 und 105 °C der Trockenverlust und die Änderung der Kapazität sowie der Glühverlust zwischen 105 und