

La *p*-nitrophénylhydrazone **2** [3] de l'anhydro-2,5-D-ribose [4] traitée par le brome (HOAc 70%) conduit de façon presque quantitative au bromure d'hydrazonoyle **3** (ou son bromhydrate) qui n'est pas isolé, mais immédiatement soumis à une éthynylation (bromure d'éthylnylmagnésium). Le mélange de **4** et de **5** obtenu est alcalinisé ce qui amène la cyclisation de **4** en **5**. Le rendement en **5** depuis **2** est de l'ordre de 80%.

Le C-glycoside pyrazolique **5** possède les propriétés suivantes³⁾:

F. 92–92,5°. $[\alpha]_D^{20} = -15,3^\circ$ ($c = 0,5$, EtOH). UV. (EtOH): 315 (15100) nm (ϵ). RMN.⁴⁾ (CDCl₃, 100 MHz): 2*m* centrés sur τ 1,72 et 2,17, système AA'XX', 4 p. (*p*-nitrophényle); $\tau = 2,03$, *d*, $J_{4,5} = 2,5$ Hz (H-C5); $\tau = 3,49$, *d*, 1 p. (H-C4); $\tau = 4,73$, *d*, 1 p., $J_{2',3'} = 6,4$ Hz (H-C2'); $\tau = 4,82$, *s*; 1 p. (H-C1'); $\tau = 5,10$, *dd*, 1 p., $J_{3',4'b} = 4$ Hz (H-C3'); $\tau = 5,92$, *d*, 1 p., $J_{4'a,4'b} = 11$ Hz (Ha-C4'); $\tau = 6,17$, *dd*, 1 p. (Hb-C4'); $\tau = 8,43$ et $8,61$, 2*s*, 2 × 3 p. (isopropylidène).

6 est facilement obtenu par hydrolyse acide (HCl 1*N*) de **5**. Il présente les propriétés suivantes:

F. 139–140°. $[\alpha]_D^{20} = -30,7^\circ$ ($c = 0,5$, EtOH). UV. (EtOH): 317 (16400) nm (ϵ). RMN. ((CD₃)₂SO, 60 MHz): $\tau = 1,39$, *d*, 1 p., $J_{4,6} = 2,5$ Hz (H-C5); $\tau = 1,52$ – $2,05$, *m*, 4 p., système AA'BB' (*p*-nitrophényle); $\tau = 3,39$, *d*, 1 p., (H-C4); $\tau = 4,76$ – $6,06$, *m* (enveloppe).

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (N° 2123-69). Nous exprimons notre reconnaissance au Pr. *W. Simon* et au Dr *E. Pretsch* (EPF, Zürich) pour les RMN. à 100 MHz.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Chemical & Engineering News 1969, n° du 15 septembre, 43.
 [2] *J. M. J. Tronchet, A. Jotterand & N. Le Hong*, Helv. 52, 2569 (1969).
 [3] *J. M. J. Tronchet, N. Le Hong & Mlle F. Perret*, Helv. 53, 154 (1970).
 [4] *J. Defaye & T. Reyners*, Bull. Soc. Chim. biol. 50, 1625 (1968).

³⁾ Les analyses élémentaires des composés nouveaux isolés (**5** et **6**) sont satisfaisantes.

⁴⁾ p. = proton, s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, m = multiplet.

72. Zur Abscheidung von Antimon und Wismut auf Goldelektroden

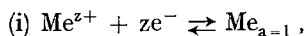
von **E. Schmidt, H.R. Gygax** und **Y. Cramer**

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern

(13. III. 70)

Summary. The electrodeposition of Sb and Bi on gold electrodes from HCl solutions was studied using a voltammetric thin layer technique. The metal deposition is preceded by the formation of cation adsorption monolayers. Alloy formation could not be observed.

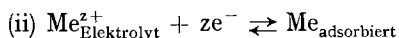
Die Elektrokristallisation eines Metalls Me an materialfremden Festelektroden wird vielfach durch die Ausbildung einer Adsorbatschicht des abscheidungs-fähigen Kations Me^{z+} am Substrat eingeleitet, welche bereits im Unterspannungsbereich des Vorgangs



d. h. bei Potentialen

$$E > E_r = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}$$

nennenswerte Bedeckungsgrade erreicht, in der Nähe von E_r , dann einer monoatomaren Belegung zustrebt, und aus der heraus bei genügender Überspannung die Me-Produktphase nukleiert. Der mit der Adsorption verbundene Ladungsumsatz entspricht dabei annähernd der Bruttoneutralisation des Me^{z+} gemäss



(«Metallmonoschicht» – Modell der Me^{z+} -Adsorption [1]).

Ein solches Abscheidungsverhalten konnte, anhand des durch (ii) bedingten, charakteristischen Stromflusses in $E > E_r$, auf elektroanalytischem Wege bereits bei einer grösseren Anzahl von Kombinationen Me/Fremdunterlage nachgewiesen werden. Man kann zeigen, dass auch die Abscheidung von Antimon und Wismut auf Gold aus salzsaurer Lösung diesem Polarisationsmodell folgt.

Experimentelles. – Eine polykristalline Goldelektrode (Rundblock 1 cm Durchmesser, in PVC-Mantel eingepresst und plangedreht) wurde im Kontakt mit einer Sb^{3+} - oder Bi^{3+} -haltigen Lösung durch ein Potentialsignal in Form einer kathodisch-anodischen Doppelrampe (Vorschub: 100 mV/min) polarisiert und die resultierende zyklische Stromspannungskurve (Sb- bzw. Bi-Abscheidung im kathodischen, Ablösung der gebildeten Niederschläge bzw. Adsorbate im anodischen Durchlauf) registriert. Als Spannungsgeber und Stromschreiber diente ein potentiostatisierter Gleichspannungspolarograph *Radiometer PO4*. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach dem früher beschriebenen Kammer-(Einkathoden-Dünnschicht)-Verfahren [2], welches durch geeignete Gestaltung des Elektrolytraumes (Elektroden-Kammer) den quantitativen Umsatz einer definierter Depolarisatormenge in der Grössenordnung einiger nMol pro cm^2 der Elektrodenfläche im Polarisationsversuch gestattet. Die Lösung enthielt 10^{-4} – 10^{-3} mMol \cdot cm^{-3} Sb^{3+} bzw. Bi^{3+} (eingewogen als Sb_2O_3 bzw. Bi_2O_3) sowie 1 mMol \cdot cm^{-3} HCl als Leitelektrolyt.

Stromspannungskurven. Fig. 1 zeigt eine zyklische Stromspannungskurve der Abscheidung von Sb auf Au. Im kathodischen Durchlauf (obere Kurve) treten vier Strommaxima auf, von denen drei (Nr. Ia–c, «Vorstufen») im Unterspannungsgebiet $E > E_r$, eines (Nr. II, «Hauptstufe») im Überspannungsbereich $E < E_r$ des Sb-Abscheidegleichgewichts (i) ($Me \simeq Sb$) liegen¹⁾. Im anodischen Durchlauf (untere Kurve) erscheinen mit umgekehrten Stromvorzeichen und leichter positiver Potentialverschiebung die gleichen Maxima mit Ausnahme von Ic, welches offenbar von der anodischen Hauptstufe II verdeckt wird. Von den Vorstufenmaxima ist das positivste (Ia) am deutlichsten ausgebildet. Die Kurven des Bi sind denen des Sb sehr ähnlich, nur fehlt die (auch beim Sb nur schwach ausgeprägte) Vorstufe Ic (Fig. 2).

Diskussion. – Die Hauptstufen (II) der Stromspannungskurven sind auf Grund ihrer Potentiallage eindeutig der Abscheidung bzw. (im anodischen Durchgang) der Auflösung der Reinphasen Sb bzw. Bi gemäss (i) zuzuschreiben.

Dagegen werden die Vorstufen, gestützt u. a. auf die grosse Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs in $E > E_r$, mit den Adsorptionsvorstufen des Tl [3] und Pb [4] am Gold (vgl. die Gegenüberstellung der Pikpotentiale in Tab. 1), auf die kathodische Ad- bzw. anodische Desorption von Sb- und Bi-Metallmonoschichten zurückgeführt. Für diese Deutung spricht vor allem die Tatsache, dass der Stromumsatz im gesamten Unterspannungsgebiet zwischen einem hohen positiven Startpotential und E_r nach Abzug einer Grundstromkorrektur gegen einen Grenzwert q , geht, der in der Grössenordnung des Strombedarfs zur Neutralisation einer Me^{z+} -Monoschicht liegt. Für q , wurden beim Sb Werte von $0,59 \pm 0,02$ mAs \cdot cm^{-2} , beim Bi von $0,57 \pm 0,02$ mAs \cdot cm^{-2} gemes-

¹⁾ Das Sb-Gleichgewichtspotential E_r wurde an einer durch kathodische Vorpolarisation mit kompaktem Sb überzogenen Au-Elektrode im vorliegenden Elektrolyten ermittelt. Analog wurde beim Bi vorgegangen.

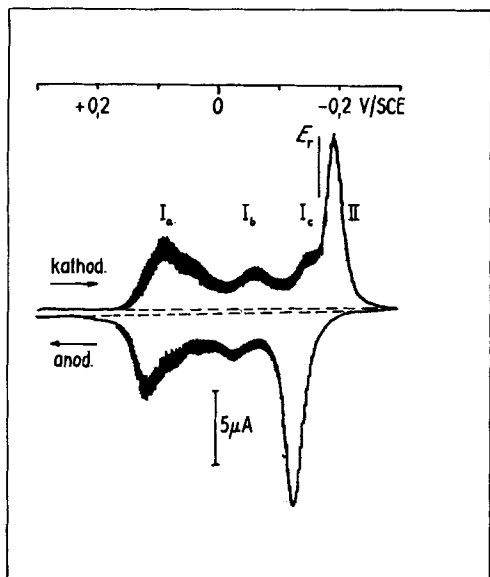


Fig. 1. Zyklische Stromspannungskurve Sb^{III} an Gold in 1M HCl Depolarisatorkonzentration: $2,66 \cdot 10^{-4}$ mMol \cdot cm $^{-3}$; Elektrodenfläche: 0,785 cm 2 ; Höhe der Dünnschichtkammer: 0,015 cm incl. Nullvolumen

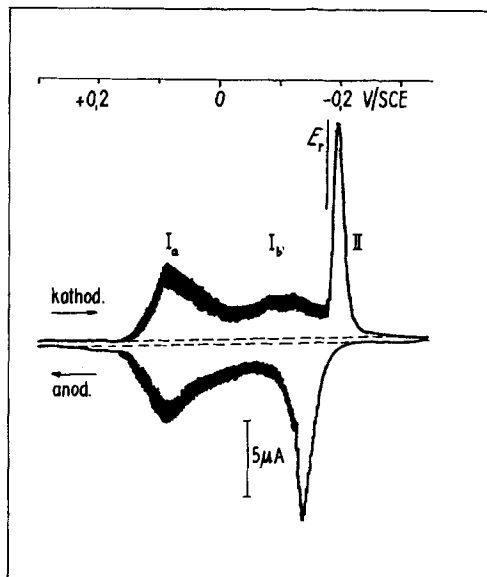


Fig. 2. Zyklische Stromspannungskurve Bi^{III} an Gold in 1M HCl Depolarisatorkonzentration: $3,28 \cdot 10^{-4}$ mMol \cdot cm $^{-3}$; Elektrodenfläche: 0,785 cm 2 ; Höhe der Dünnschichtkammer: 0,011 cm incl. Nullvolumen

sen. Die Quotienten q/zF stimmen praktisch mit denen der Pb- und Tl-Monoschichten überein (Tabelle) und werden auf der Grundlage der Ladungsstöchiometrie von

Vergleich der Vorstufen von Sb, Bi, Tl [3] und Pb [4] an Gold in Chloridlösung

Depolarisator	Pikpotential der Vorstufen [V gegen E_r]			$\frac{q}{zF}$ [mMol cm $^{-2}$]
	Ia	Ib	Ic	
Sb^{3+}	$0,27 \pm 0,02$ (+++)	$0,11 \pm 0,02$ (+)	$0,02$ (+)	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Bi^{3+}	$0,26 \pm 0,02$ (+++)	$0,08 \pm 0,02$ (+)	-	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Tl^+	$0,45 \pm 0,02$ (+++)	$0,22 \pm 0,02$ (+)	-	$2,2 \cdot 10^{-6}$
Pb^{2+}	$0,37 \pm 0,01$ (+++)	$0,18 \pm 0,01$ (+)	-	$2,3 \cdot 10^{-6}$

(+++), (+): Anteil des Piks am Gesamtstromintegral des Vorstufenbereichs

(ii) mit der Sättigungs-Oberflächenkonzentration γ der Metallmonoschicht identifiziert, nach deren Überschreiten die Nukleation der Sb- bzw. Bi-Phasenniederschläge und damit der Elektrodenvorgang (i) der Hauptstufe (II) einsetzt.

Infolge der Existenz des Sättigungswerts γ hängt die relative Ausbildung von Vor- und Hauptstufen beim gewählten Dünnschicht-Polarisationsverfahren, bei welchem nur eine begrenzte, durch die Ausmasse der Elektrodenkammer und die Elektrolytzusammensetzung gegebene Depolarisatormenge N_{Me} an der Elektrode umgesetzt wird, wesentlich vom jeweiligen N_{Me} -Wert ab. Falls $N_{Me} > \gamma A$ (A : Elektrodenfläche), folgt den Monoschicht-Vorstufen eine Hauptstufe, in deren Bereich ein Stromfluss gemäss (i) mit dem Stromintegral $(N_{Me} - \gamma A) z F$ stattfindet. Falls $N_{Me} < \gamma A$, fehlt die Hauptstufe, und die gesamte zur Verfügung stehende Me^{z+} -Menge wird zur Erzeugung der Adsorbatschicht verbraucht. Dabei erscheinen die Strommaxima der Vorstufenregion mit steigendem N_{Me} in der umgekehrten Reihenfolge ihrer Abstände von E_p . Die gleiche Erscheinung ist von früheren Versuchen an metallmonoschichtbildenden Systemen her bekannt [2] [3] (vgl. Fig. 3).

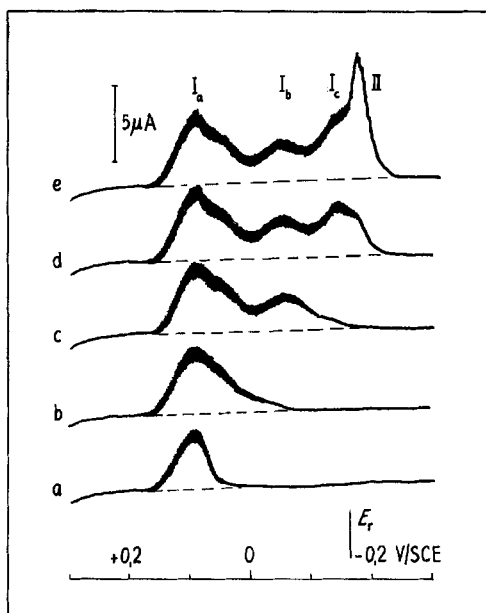


Fig. 3. Abhängigkeit der Kurvenform von der in der Elektrodenkammer enthaltenen Depolarisatormenge N_{Me} (kathodischer Durchlauf)

Depolarisator: Sb^{III} in 1M HCl; Depolarisatorkonzentration $c_{Me^{z+}}$: $2,66 \cdot 10^{-4} \text{ mMol} \cdot \text{cm}^{-3}$; Elektrodenfläche A : $0,785 \text{ cm}^2$; als Mass für N_{Me} dient bei konstantem A und $c_{Me^{z+}}$ die Kammerhöhe δ , da $N_{Me} = (A \delta + V_0) c_{Me}$, (V_0 : Nullvolumen), δ -Werte: Kurve a) 0; b) 0,003 cm; c) 0,006 cm; d) 0,009 cm; e) 0,012 cm

Die im Vergleich etwa zur Adsorbatbildung am Silber [3] sehr deutliche Mehrfachpik-Aufspaltung der Vorstufenregion dürfte, da sie auch bei den Tl- und Pb-Monoschichten beobachtet wird (s. Tabelle), in einer speziellen energetischen Inhomogenität der Au-Unterlage ihre Ursache haben, die zum Auftreten diskreter Niveaux partieller Me^{z+} -Adsorbatbedeckung führt. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung steht noch aus.

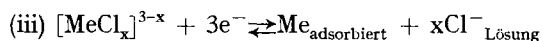
Die Ladungsstöchiometrie der Monoschichtbildung lässt sich unter der Voraussetzung [1], dass a) bei hinreichend positivem Startpotential E_a die Oberflächenkonzentration der Metallmonoschicht gegen Null geht ($\gamma \rightarrow 0$ für $E_a \rightarrow \infty$), und b) auch im Fall $N_{Me} < \gamma A$ bei hinreichend negativem Endpotential E_e des kathodischen

Spannungsdurchlaufs der gesamte Me^{z+} -Inhalt der Elektrodenkammer adsorbiert wird ($y = N_{Me}/A$ für $E_e \rightarrow -\infty$), durch eine Stromintegralmessung verifizieren. Ermittelt man im Gebiet $N_{Me} < y A$ das in den Potentialgrenzen (E_a, E_e) umgesetzte Stromintegral $A q_{ads}$ und trägt dieses gegen die bekannte Depolarisatormenge N_{Me} auf, so resultiert sowohl beim Sb als auch beim Bi eine Gerade, deren Steigung in Übereinstimmung mit (ii) im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Molladung zF des Kations Me^{z+} identisch ist:

$$(1) A \frac{dq_{ads}}{dN_{Me}} = zF \quad (E_a, E_e \text{ konstant})$$

(experimentelle Werte von z nach (1): $z_{exp} = 3,0 \pm 0,15$ für Sb, $z_{exp} = 3,0 \pm 0,2$ für Bi). Die Erfüllung dieser Bedingung ist notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit des Metallmonoschichtkonzepts²⁾.

Wie dieses Resultat zeigt, wird die Ladungsstöchiometrie der Antimon- und Wismutadsorption offenbar nicht durch parallele Anionenadsorption gestört, trotzdem Sb^{III} und Bi^{III} in 1M HCl praktisch ausschliesslich als $[MeCl_x]^{3-x}$ vorliegen ($x = 2$ bis 6 beim Sb, 4 und 5 beim Bi [5]). Die Adsorption ist demnach mit einer Dekomplexierung verbunden:



Da in den binären Systemen Au/Sb und Au/Bi die intermetallischen Verbindungen $AuSb_2$ und evtl. $AuSb_3$ sowie Au_2Bi existenzfähig sind [6], stellt sich die Frage nach der Bildung dieser Phasen im Verlauf der Abscheidung beider Metalle. Man weiss von der Abscheidung von Pb auf Au her, dass intermetallische Verbindungen durch nachträgliche Reaktion zwischen Niederschlag und Unterlage entstehen können, was zum Auftreten separater Ablösestrommaxima im Gebiet $E > E_e$ des anodischen Teils der Stromspannungskurve Anlass gibt [4]. Letztere sind von Desorptionsströmen leicht zu unterscheiden, da sie als *Faraday*'sche Vorgänge kein Sättigungsstromintegral besitzen. Legierungseffekte dieser Art wurden bei den vorliegenden Versuchen weder beim Sb noch beim Bi beobachtet. Offenbar ist die Reaktion zwischen Sb bzw. Bi und Au, an der sich sicherlich Festphasendiffusionschritte geschwindigkeitsbestimmend beteiligen, bei Zimmertemperatur viel zu langsam, als dass sie innerhalb der Zeitspanne eines Potentialdurchlaufs (ca. 10 Min.) in Erscheinung treten könnte.

Das Verhalten kombinierter Au/Sb- bzw. Au/Bi-Aufdampfschichten (je ca. 10^3 \AA Au und Sb bzw. Bi auf Polyesterfolie) beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur stimmt mit diesem Befund überein: in den Au/Sb-Schichten lässt sich frühestens nach zwei Wochen röntgenographisch die Phase $AuSb_2$ nachweisen, die Au/Bi-Schichten bleiben auch nach zweijähriger Lagerung legierungsfrei³⁾.

²⁾ q_{ads} entspricht einer Zunahme der Oberflächenladung $q(E,y)$:

$$q_{ads} = q(E = E_e, y = N_{Me}/A) - q(E = E_a, y = 0)$$

so dass der bei konstantem E_a und E_e genommene Differentialquotient in (1) die Bedeutung der partiellen Ableitung $(\partial q/\partial y)_E$ bei $E = E_e$ besitzt. Der Ansatz $(\partial q/\partial y)_E = zF$ ist damit unter Berücksichtigung der annähernden Übereinstimmung von y und Γ (relative Oberflächenkonzentration von Me^{z+}) bei hohem Leitsalzüberschuss mit dem stöchiometrischen Metallmonoschichtkriterium [1] identisch.

³⁾ Die Stabilität von Au_2Bi bei tiefen Temperaturen wird von einigen Autoren überhaupt in Abrede gestellt [7].

Der einfache Adsorptions-Nukleationsmechanismus ohne Komplikation durch Legierungsbildung kann demnach als brauchbares Modell der elektrolytischen Abscheidung von Sb und Bi auf Au gelten.

Wir danken Frau *P. Ramseier* für die Durchführung eines grossen Teils der Versuche. Die Arbeit wurde mit Unterstützung des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* ausgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *E. Schmidt*, *Helv.* 52, 1763 (1969).
 [2] *E. Schmidt & H. R. Gygax*, *Helv.* 48, 1178 (1965).
 [3] *E. Schmidt & H. R. Gygax*, *J. Electroanal. Chemistry* 12, 300 (1966).
 [4] *E. Schmidt & H. R. Gygax*, *J. Electroanal. Chemistry* 13, 378 (1967).
 [5] *P. Pantani & P. G. Desideri*, *Gazz. chim. ital.* 89, 1360 (1959); *P. G. Desideri & F. Pantani*, *Ricerca Sci.* 29, 1436 (1959).
 [6] *M. Hansen & K. Anderko*, «Constitution of Binary Alloys», McGraw-Hill Book Comp., New York 1958; *R. P. Elliott*, «Constitution of Binary Alloys», First Supplement, McGraw-Hill Book Comp., New York 1965.
 [7] *N. E. Alekseyevski, G. S. Zhdanov & N. N. Zhuravlev*, *Zhur. eksp. i teoret. Fiz.* 25, 123 (1953), zitiert nach [6].

73. Über die Heterogenität der Aldolasen

Vorläufige Mitteilung¹⁾

17. Mitteilung über Aldolasen [1]

von **B. Gürtler** und **F. Leuthardt**

Biochemisches Institut der Universität Zürich

(23. III. 70)

Summary. Aldolase A (rabbit muscle) and aldolase B (human liver) have been resolved by isoelectric focusing into five distinct enzymatically active compounds. Each single component, if refocused under the same conditions, yields one single peak at the same isoelectric position as in the previous run. If component I or III are rehybridized (method of *Penhoet et al.*) component I yields one single peak, whereas component III yields the complete five membered set.

Apparently the aldolases A and B are both tetrameres of two heterogeneous types of subunits α/α' and β/β' respectively. Analogous to the five membered set produced by hybridization of the aldolases A, B and C, the subunits α/α' or β/β' , respectively, combine randomly to tetrameres forming five membered sets of the type $\alpha_4, \alpha_3\alpha', \alpha_2\alpha_2', \alpha_1\alpha_3', \alpha_4'$, etc.

Es sind heute bei Säugetieren drei Formen der Aldolase bekannt: Typus A (Muskelaldolase), Typus B (Leberaldolase) und Typus C (Gehirnaldolase), die sich durch ihre Spezifität, ihre elektrophoretischen, chromatographischen und immunologischen Eigenschaften unterscheiden (*Christen et al.* [2], *Penhoet et al.* [3]). Trotzdem frühere Untersuchungen zur Annahme von 3 Untereinheiten geführt hatten, kann heute kaum mehr daran gezweifelt werden, dass alle drei Typen sich aus 4 Untereinheiten zusammensetzen (*Kawahara & Tanford* [4], *Penhoet et al.* [3]), die untereinander Hybride bilden können. Durch Stärkegel- und Celluloseacetat-Elektrophorese lassen sich tatsächlich beim Hybridisieren zweier verschiedener Aldolasen die zu erwartenden 5 Iso-

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung ist im *Europ. J. Biochemistry* vorgesehen.