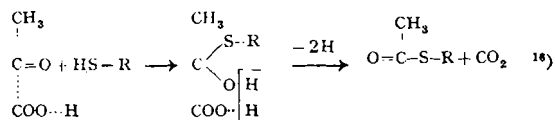


In der Acylmercaptan-Gruppierung der „aktivierten Essigsäure“ liegt ein neuer Typus einer in der Natur vorkommenden energiereichen Bindung vor, der den energiereichen Phosphaten, in Sonderheit den Acylphosphaten an die Seite gestellt werden kann. Hier wie dort handelt es sich um Säureanhydride und es ist gewiß kein Zufall, daß die Zelle als Partner der Carboxyl-Gruppe schwache Säuren wie Orthophosphorsäure oder ein Derivat des Schwefelwasserstoffs gewählt hat. Daß sie im Falle der „aktivierten Essigsäure“ sich der SH-Gruppe bedient, bietet für sie ökonomisch gesehen einen gewaltigen Vorteil, da die Acylmercaptane unter physiologischen Bedingungen bei Abwesenheit der spezifischen Fermente absolut beständig sind. Die Acylphosphate hingegen fallen bekanntlich rascher Hydrolyse anheim.

Die Parallele zum Acylphosphat läßt sich noch weiterführen. So wie Glycerinsäure-1,3-diphosphat durch enzymatische Dehydrierung eines Adduktes von Phosphorsäure an die Carbonyl-Gruppe des Phosphoglycerinaldehyds entsteht¹⁵⁾, so kann auch die S-Acetyl-Gruppierung der „aktivierten Essigsäure“ direkt durch Dehydrierung aufgebaut werden. Hier ist die Vorstufe ein ganz analog gebautes Additionsprodukt vom SH-Coferment an die Carbonyl-Gruppe der Brenztraubensäure selbst, oder – was wahrscheinlicher ist – an ein mit Acetaldehyd verwandtes Folgeprodukt, das unter der Wirkung von Cocarboxylase gebildet wird.

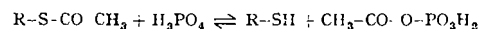


C. Martius¹⁾ hat nämlich aus seinen Versuchen am Herzmuskel den Schluß gezogen, daß bei der Dehydrierung von Pyruvat direkt „aktivierte Essigsäure“ gebildet wird, eine Annahme, die kürzlich von S. Ochoa und Mitarbeitern⁸⁾ in Experimenten an Fermentlösungen aus Bakterien sichergestellt wurde. Durch die Identifizierung des Coferments A als Mercaptan findet diese Beobachtung eine chemisch plausible Deutung.

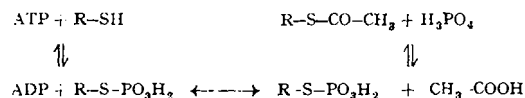
¹⁵⁾ O. Warburg u. W. Christian, *Biochem. Z.* 303, 40 [1939].

¹⁶⁾ Es sei erwähnt, daß auch die Spaltung der β -Ketonsäuren wahrscheinlich nicht „phosphoroklastisch“, sondern „thioklastisch“ erfolgt, also auch hier zunächst SH an die Carbonyl-Gruppe tritt.

In welcher Weise die Energie der Acylmercaptan-Bindung im Leben in Phosphat-Bindungsenergie umgewandelt werden kann, ist für die Bakterienzelle geklärt. Hier kann unter Aufnahme von anorganischem Phosphat direkt Acetylphosphat entstehen^{7, 8)}.



In tierischen Geweben und in der Hefe fehlt jedoch das betreffende Ferment, der Grund, weshalb dort auch nicht umgekehrt Acetylphosphat und Coferment A unter Bildung von „aktivierter Essigsäure“ miteinander reagieren können. In diesen Zellen entsteht „aktivierte Essigsäure“ aus Essigsäure, wie F. Lipmann⁵⁾ fand, wenn die Mischung aus Acetat und Coferment A in Gegenwart des spezifischen Ferments mit Adenosin-triphosphat (ATP) ergänzt wird. Unter der Annahme, daß auch hier eine Phosphat-Übertragung die Reaktion einleitet, könnte man dann vermuten, daß Coferment A zunächst am Schwefel phosphoryliert wird und dann anschließend unter Abspaltung von anorganischem Phosphat Essigsäure bindet¹⁷⁾:



Dieses Schema würde, in umgekehrter Reihenfolge betrachtet, den Aufbau der Pyrophosphat-Bindung von ATP auf Kosten der im Acylmercaptan ruhenden Energie erklären und soll als Arbeitshypothese für weitere Versuche dienen.

Eingeg. am 13. Dezember 1950.

[A 319]

Nachtrag bei der Korrektur: Auf Grund der neuesten Arbeit von E. E. Snell und Mitarb. (*J. Amer. Chem. Soc.* 72, 5349 [1950]) ist zu erwarten, daß Coferment A nicht Cystein, sondern sein Decarboxylierungsprodukt β -Mercapto-äthylamin enthält.

¹⁷⁾ Aus verschiedenen Gründen halten wir es für wahrscheinlich, daß an Stelle von Essigsäure auch höhere Fettsäuren gebunden werden können und daß diese Reaktion den Abbau der Fettsäuren durch β -Oxydation einleitet.

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Hannover

am 14. Dezember 1950

W. MOSCHEL, Leverkusen: Zur Technologie des Magnesiums.

Vortr. gibt einen Überblick über die Technologie der Magnesium-Herstellung, an deren Entwicklung bis zum letzten Kriege Deutschland führend beteiligt war. Ziel der deutschen Industrie war es, technisch hochentwickelte Magnesium-Legierungen als spezifisch leichtesten metallischen Werkstoff in die Technik der Leichtmetalllegierungen einzuführen. Die Verwendung des Magnesiums für rein militärische Zwecke hat zu Herstellungsverbot und Demontage in Deutschland geführt. An der amerikanischen und deutschen Industrie werden die Entwicklung und der heutige Stand der technisch wichtigsten Verfahren der elektrolytischen und thermischen Gewinnung, ihre Rohstoffgrundlagen und apparative Durchbildung erläutert. Für die elektrolytische Gewinnung dient nach wie vor Magnesiumchlorid im Gemisch mit anderen Chloriden der Alkali- und Erdalkali-Gruppe im schmelzflüssigen Zustand als Ausgangsmaterial. Während die amerikanische Industrie von Chlormagnesiumhydrat ausgeht, das durch Vortrocknung oder durch eine vorgeschaltete Vorelektrolyse entwässert wird, hat die deutsche Industrie ein eigenes Verfahren zur Herstellung von völlig wasser- und oxyd-freiem Magnesiumchlorid aus oxydischen Magnesium-Verbindungen mit Chlor bei Gegenwart von Kohle ausgearbeitet, das auch im Ausland (England, Frankreich, später auch USA) angewandt worden ist. Für die Elektrolyse sind in USA großtechnische Einheiten für Belastungen bis über 50000 Amp. gebaut worden. Die I. G. hat eine Zelle entwickelt, die mit über 30000 Amp. betrieben worden ist und auf dem Prinzip einer vollständigen Trennung der elektrolytischen Produkte unter Wiedergewinnung hochkonzentrierter Chlors für die Herstellung des Chlormagnesiums beruht.

Die sprunghafte Entwicklung der Magnesium-Industrie in USA hat zum Ausbau zahlreicher Anlagen geführt. Technologisch ist besonders interessant die in Freeport durchgeführte Gewinnung des Magnesiums aus Seewasser sowie die Kombination der Chlormagnesium-Gewinnung mit dem Ammoniak-Soda-Prozeß. Die größte elektrolytische Einzelanlage der Basic Magnesium, die von M. E. L. gebaut worden ist, arbeitete nach dem I.G.-Verfahren. Eine Reihe von amerikanischen Anlagen hat das thermische Reduktionsverfahren angewandt. Von diesen Verfahren werden das carbothermische (Radenthein) und die silicothermische Reduktion des Dolomites näher erläutert. Während die silicothermischen Verfahren des Auslandes (Frankreich, Italien, USA) bei kleinen Einheiten in Retortenverfahren stehengeblieben sind, bahnte sich in den Versuchen der I.G. die Entwicklung größerer Einheiten für die Durchführung dieser Reaktion an.

M. [VB 241]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 6. Juli 1950

H. ALBERS, Mainz: Organische Komplexverbindungen des Urans.

Versuche aus den Jahren 1941–45 zur Darstellung organischer Verbindungen des Urans, die den Bedingungen der Flüchtigkeit bzw. der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln genügen, ergaben:

1) Carbonyl-Verbindungen ließen sich nach Grignard nicht herstellen.
2) Vom Uran(IV)-hydroxyd läßt sich durch Umsatz von UCl_4 mit Natriumalkoholat unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ein ortho-Ester $\text{U}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ gewinnen (leicht zersetzt, hellgrüne Kristalle, die bei Luftzutritt sofort unter Acetaldehyd-Bildung zu schwarzen Oxyden oxydieren). Entspr. Umsetzung mit UF_6 gibt $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Luftbeständig, doch sehr leicht verseifbar ist der durch Umsetzung von UO_2Cl_2 mit Natriumisopropylat in benzol-amyalkoholischer Lösung gewinnbare Ester $\text{UO}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ (nichtflüchtig, nichtkristallinisch, rot, gut löslich in Benzol und aliphat. Kohlenwasserstoffen).

3) Nach Meerwein dargestellte Alkoxo-Verbindungen des U^{IV} können im Vacuum unzersetzt destilliert werden. Reinstes UCl_4 und Natrium-aluminium-isopropylat $\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ in Benzol bzw. besser in Chlorbenzol oder Chlornaphthalin geben unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ein destillierbares, grünes Öl $\text{U}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_4$, dessen relativ hohe Flüchtigkeit (Kp.: 270°; Kp. 1–2 mm): 148°) offenbar in der weitgehenden Abschirmung des Zentralatoms durch die verzweigten Isopropyl-Reste enthaltenen Liganden bedingt ist. Es kristallisiert langsam in hellgrünen, derben Nadelbüscheln, die sich später auch in reiner N_2 -Atmosphäre unter Braunfärbung zersetzen. Man sollte annehmen, $\text{U}[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_4$ sei tetraederförmig oder eben gebaut, doch wurde als Zwischenverbindung $\text{UCl}_2[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ (Kp. 1 mm: 160–167°) als nichtkristallisierendes, grasgrünes Öl isoliert. Deren Konstitution wird am wahrscheinlichsten mit Hilfe der Koordinationszahl 6 wiedergegeben, während für das Endprodukt der Umsetzung die Koordinationszahl 8 und symmetrischer, würfelförmiger Aufbau zu diskutieren ist.

4) Für Durchdringungskomplexe des U^{IV} bzw. des U^{VI} mit β -Diketonen analog Uran-acetylacetonat wurden die Herstellungsmethoden verbessert.

		Fp.	Sublimat. temp.
$\text{U}[\text{Acetylaceton}]_4$	grüne Rhomboeder (sublim.)	176°	190° bei 10^{-4} mm
$\text{U}[\text{Dibenzoylmethan}]_4$	schwarzviolette Stäbchen	192–3°	>200° bei 10^{-4} mm
$\text{UO}[\text{Dibenzoylmethan}]_2$	gelbe Kristalle	—	—
$\text{UO}_2[\text{Dibenz. methan}]_2$	orangef. Krist.	223–5°	—