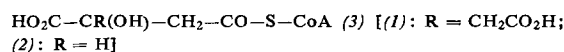


mindest drei Schritte katalysieren: 1. Aktivierung des Methyl-Wasserstoffes im Acetyl-CoA (Enolase); 2. Bildung von Citryl-CoA (Ligase); 3. Hydrolyse von Citryl-CoA (Hydrolase).

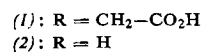
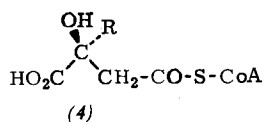
Die Synthese von Äpfelsäure aus Acetyl-CoA und Glyoxalat [25] kann gleichfalls als Aldolkondensation betrachtet werden und würde dann über Maly-CoA (2) verlaufen. (2) und seine Diastereomeren wurden deshalb synthetisiert [26] und ihr Verhalten mit gereinigter Malat-Synthetase [27] geprüft. Die Versuche bestätigten [27], daß (2) von Malat-Synthetase weder hydrolysiert noch zu Acetyl-CoA und Glyoxalat gespalten wird. Eine in zellfreien Extrakten von Hefe und *E. coli* gefundene Maly-CoA-Hydrolase konnte als Citrat-Synthase identifiziert werden. Danach war es möglich, die Hydrolasefunktion der Citrat-Synthase mit (2) als Substrat zu untersuchen: a) Citrat-Synthase hydrolysiert kein gewöhnliches Fettsäure-Acyl-CoA. Da in (2) nur ein Acetatrest von (1) durch H ersetzt ist, dürfte die Gruppierung



Substrat der Hydrolase sein. Einfügen einer Methylen-Gruppe, Ersatz von CO_2H durch CH_3 oder H in (3) verhindern die Wirkung der Hydrolase. Coenzym A kann nicht durch andere Mercaptane ersetzt werden. Die Ergebnisse deuten auf drei Haftstellen am Enzym, wovon zwei auf den Acyl-Teil und eine auf den CoA-Teil in (3) entfallen.

b) Für die Lyasefunktion, die (1) in Acetyl-CoA und Oxalacetat spaltet, genügen drei Haftstellen nicht. Die Aldolspaltung erfolgt weder an (2) noch an β -Hydroxy- β -methylglutaryl-CoA, die zwei verschiedene in (1) mögliche Bindungen an drei Haftstellen eingehen könnten. Da (2) vom Enzym hydrolysiert wird, dürfte das aktive Zentrum der Lyase von dem der Hydrolase verschieden sein. Die Ergebnisse deuten auf vier Haftstellen zwischen Enzym und Substrat.

c) Citrat-Synthase hydrolysiert das (S)-Diastereomere (2) vollständig, das Diastereomergemisch (2) zur Hälfte, das (R)-Diastereomere (2) nicht. Die räumliche Orientierung der funktionellen Gruppen von (1) und (2) am Enzym muß



gleich sein. Die absolute Konfiguration von biologisch aktivem (1) ist deshalb (S)-Citryl-CoA (4). Sie stimmt mit der absoluten Konfiguration biologisch gebildeter Citronensäure überein, die kürzlich unabhängig von unseren Versuchen bestimmt wurde [28].

Die 1.4(N.O)-Cycloaddition der Azodicarbonsäureester

E. Fahr (Vortr.), K. H. Keil, F. Scheckenbach und A. Jung, Würzburg

Die bei der Umsetzung von Diazoverbindungen mit Azodicarbonsäureestern entstehenden Oxidiazoline (1) ließen vermuten, daß die Azodicarbonsäureester nicht nur zu den bekannten 1.2(N.N)-Additionen, sondern auch zu 1.4(N.O)-

[25] D. T. O. Wong u. S. J. Ajl, J. Amer. chem. Soc. 78, 3230 (1956).

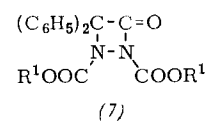
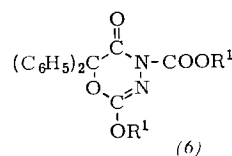
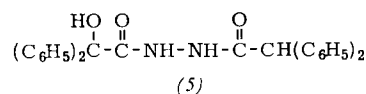
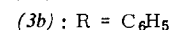
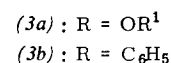
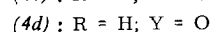
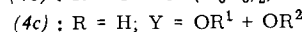
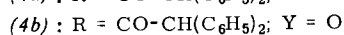
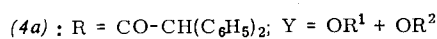
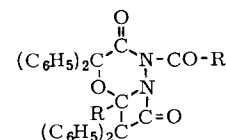
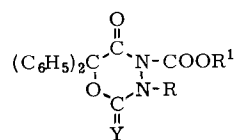
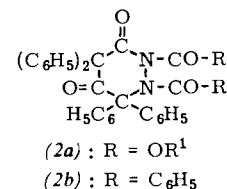
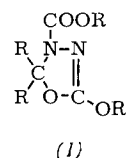
[26] H. Eggerer u. C. Grünwälder, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[27] G. H. Dixon, H. L. Kornberg u. P. Lund, Biochim. biophysica Acta 41, 217 (1960).

[28] K. R. Hanson u. I. A. Rose, Proc. nat. Acad. Sci. 50, 981 (1963).

Cycloadditionen fähig sind. Wir fanden diese Annahme bei der Umsetzung von Diphenylketen mit Azodicarbonsäureestern bestätigt, die zu einem 2:1- und einem 1:1-Addukt führt.

Für das 2:1-Addukt war von Ingold und Weaver [29] sowie Horner und Spietschka [30] Struktur (2a) diskutiert worden. Auf folgendem Wege konnten wir zeigen, daß dem 2:1-Addukt die Struktur des bisher unbekannten, durch 1.4(N.O)-Cycloaddition des Azodicarbonsäureesters entstehenden bicyclischen Azetidion-Systems (3a) zukommt: (3a) gibt mit Alkoholen (R^2OH) (4a), mit verdünnten Säuren (4b), (4a) liefert mit verdünnten Säuren (4b), mit Alkalien (4c), das mit verdünnten Säuren in (4d) übergeht. (4d) führt mit Diphenylsigsäurechlorid zu (4b), mit Alkalien zu Benzilsäure;



(4b) liefert mit Alkalien (5). Beim Erwärmen spaltet (3a) irreversibel Diphenylketen ab und geht in das 1:1-Addukt über, dem, wie sich IR-spektroskopisch zeigt, jedoch nicht Struktur (6), sondern vermutlich die Diazetidion-Struktur (7) zuzuordnen ist. Mit Säuren gibt das 1:1-Addukt Verbindung (4d). Analog zu (3a) kommt dem 2:1-Addukt aus Diphenylketen und Azodibenzoyl (Fp 161 °C) nicht Struktur (2b) [30], sondern (3b) zu. Beim Abbau von (3b) erhält man u. a. (5).

Darstellung und Eigenschaften von Oxothiopolyphosphaten

H. Falius, Braunschweig

Die Reaktion von Alkaliphosphiten, -pyrophosphiten und -hypophosphiten mit Schwefel führt zur Bildung von Oxothiopolyphosphaten im Gemisch mit anderen Phosphaten. Aus diesen Gemischen ließen sich zwei bisher unbekannte Oxothiophosphate, nämlich das Ammonium-monothiopyrophosphat, $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_6\text{S} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, und das Natrium-mono-

[29] C. K. Ingold u. S. D. Weaver, J. chem. Soc. (London) 127, 378 (1925).

[30] L. Horner u. E. Spietschka, Chem. Ber. 89, 2765 (1956).

thiotrimetaphosphat, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_8\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gewinnen. Die Anionen dieser Verbindungen sind in wäßriger Lösung recht beständig. Durch Oxydation mit Brom werden sie in die Anionen der entsprechenden Oxosäuren übergeführt. Während das Monothiotrimetaphosphat mit Jod nicht reagiert, wird bei der Einwirkung auf Monothiopyrophosphat ein neues, noch nicht identifiziertes, schwefelhaltiges Polyphosphat gebildet. Vorsichtige Hydrolyse des Monothiotrimetaphosphats führt zu Thiotriphosphat, das noch nicht isoliert werden konnte. — Monothiopyrophosphat wird außerdem bei der Umsetzung von Trimetaphosphat mit Schwefel und Aluminium und beim Erhitzen von $\text{Na}_2\text{HPO}_3\cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ im Vakuum gebildet.

Über die relativen Reaktivitäten stellungs- und cis-trans-isomerer höhermolekularer n-Olefine

F. Asinger, B. Fell (Vortr.), G. Steffan und G. Hadik, Aachen

An den neun zum Teil erstmals isomeren-frei dargestellten stellungs- und konfigurationsisomeren n-Undecenen wurden folgende Olefin-Reaktionen in Abhängigkeit von der Lage der Doppelbindung im Olefinmolekül und in Abhängigkeit von dessen Konfiguration studiert: die Brom-Addition, die ionische Bromwasserstoff-Addition, die Epoxydierung (Prileschajeff-Reaktion), die Hydrierung mit Hydrazin und die Quecksilber(II)-acetat-Addition in Methanol (Methoxy-Mercurierung). Die Geschwindigkeiten der ersten vier Reaktionen alternieren in der cis- und in der trans-Reihe der n-Undecene so, daß das 3-Isomer und das 5-Isomer jeweils eine höhere Geschwindigkeitskonstante besitzen als das 2- und 4-Isomer. Bei der Methoxy-Mercurierung dagegen fällt die Geschwindigkeitskonstante mit dem Weiterücken der Doppelbindung zur Molekülmitte stetig ab, was die Sonderstellung dieser Olefin-Reaktion unterstreicht. Einige der genannten Reaktionen wurden auch mit den stellungs- und cis-trans-isomeren n-Octenen ausgeführt. Auch hier alternieren die Geschwindigkeitskonstanten der Isomere mit innenständiger Doppelbindung. Das cis- oder trans-n-3-Octen reagiert also schneller als das jeweilige 2- oder 4-Isomer.

Die Biosynthese der Mutterkornalkaloide

H. G. Floss, München

Versuche mit markierten Tryptophanen haben ergeben, daß die Seitenkette des L-Tryptophans mit Ausnahme der Carboxylgruppe intakt in die Alkaloide übernommen wird. Beim Einbau von $[2\text{-}^{14}\text{C}\cdot 2\text{-}^3\text{H}]\text{-DL-Tryptophan}$ sinkt das $^{14}\text{C}:^3\text{H}$ -Verhältnis um 55–60 %, d.h. es wird nur ein Teil des α -Wasserstoffs in die Alkaloide eingebaut. Er erscheint, wie durch Abbau gezeigt werden konnte, an C-5 des Elymoclavins. Aus der D-Form der Aminosäure wird der α -Wasserstoff vollständig ausgebaut. Daraus und aus dem Vergleich der ^{14}C -Einbauraten von D- und DL-Form folgt, daß L-Tryptophan der Vorläufer der Alkaloide ist. Da die Mutterkornalkaloide an C-5 die Konfiguration einer D-Aminosäure haben, muß sich die Konfiguration an diesem C-Atom umkehren. Die Erhaltung des α -Wasserstoffs läßt auf eine Waldensche Umkehrung schließen. Plausibel wäre der Angriff eines Allyl-Kations, das an C-2 der Tryptophan-Seitenkette unter Waldenscher Umkehrung und gleichzeitiger Decarboxylierung substituiert.

Die Anwendung des Mößbauer-Effektes in der Chemie

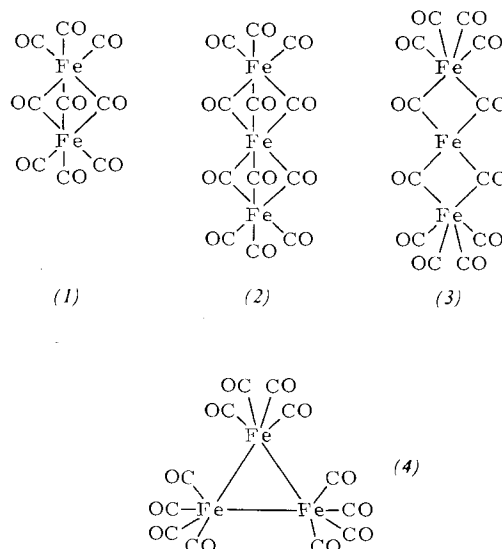
E. Fluck (Vortr.), W. Kerler und W. Neuwirth, Heidelberg

Generell zeigen die Komplexverbindungen des Eisens, unabhängig von der formalen Oxydationszahl des Eisens, Isomerieverschiebungen von $-0,6$ bis $+0,1$ mm/sec [31]. In den gleichen Bereich fallen die Isomerieverschiebungen von Eisen

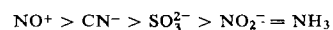
[31] Vgl. E. Fluck, W. Kerler u. W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963).

und Eisenlegierungen. Dieser Befund ist ein Beweis für das von Pauling aufgestellte Elektroneutralitätsprinzip, nach dem das Zentralatom in stabilen Metallkomplexen nie eine Ladung haben soll, die größer als +1 oder -1 ist.

Das Mößbauer-Spektrum von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bestätigt die Struktur mit drei brückenbildenden CO-Gruppen (1). Eine Fe-Fe-Bindung im Molekül kann ausgeschlossen werden. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ hat die durch Formel (3) dargestellte Struktur. Andere Vorschläge, wie (2) und (4), können ausgeschlossen werden.



Da die Isomerieverschiebung eine Funktion der s-Elektronendichte am Kernort ist, und diese von den d-Elektronen mehr oder weniger stark abgeschirmt wird, kann sie in vielen Fällen als Maß für die π -Bindungsstärke in Komplexen dienen. So wurde z. B. bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und den Prussiaten eine Abnahme der π -Bindungsstärke in der Reihe der Liganden

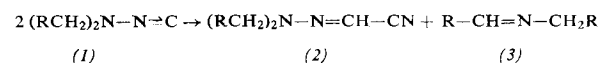


gefunden.

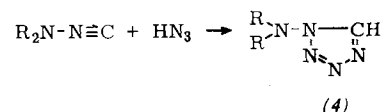
Über Amino-isonitrile

H. Brederick, B. Föhlisch (Vortr.) und K. Walz, Stuttgart

Dialkylamino-isonitrile (1) erhält man in Ausbeuten von 60 bis 80 % durch Einwirkung von Phosgen auf N,N-Dialkyl-N'-formylhydrazine in siedendem Methylchlorid und in Gegenwart tertiärer Amine [32]. Die Dialkylamino-isonitrile



zerfallen schon bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen, zu Glyoxylsäurenitril-N,N-dialkylhydrazonen (2) und Schiffchen Basen (3).



Die Geschwindigkeit der spektroskopisch zu verfolgenden Zersetzung hängt von den Substituenten R und dem Lösungsmittel ab. Mit HN_3 setzen sich die Dialkylaminoisonitrile zu den bisher unbekannten 1-Dialkylaminotetrazolen (4) um.

[32] H. Brederick, B. Föhlisch u. K. Walz, Angew. Chem. 74, 388 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 334 (1962).