

thiotrimetaphosphat, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_8\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 $\text{Na}_2\text{HPO}_3\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 Weiterrücken 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 $[2\text{-}^{14}\text{C}-2\text{-}^3\text{H}]\text{-DL-Tryptophan}$ 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

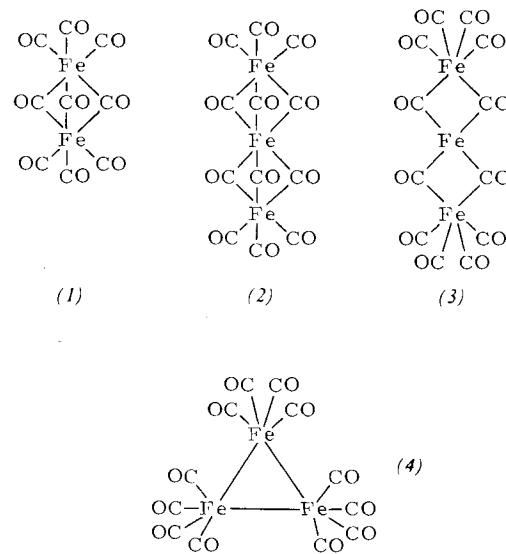
E. Fluck (Vortr.), W. Kerler und W. Neuwirth, Heidelberg

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

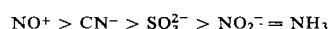
[31] Vgl. E. Fluck, W. Kerler u. W. Neuwirth, Angew. Chem. 75, 461 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 277 (1963).

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 Isomerieverchiebung 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

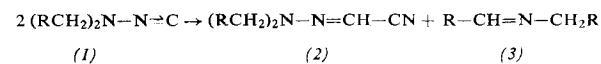


gefunden.

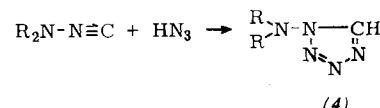
Über Amino-isonitrile

H. Bredereck, 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 Methylenchlorid und in Gegenwart tertiärer Amine [32]. Die Dialkylamino-isonitrile



zerfallen schon bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen, zu Glyoxylsäurenitril-N,N-dialkylhydrazenen (2) und Schiffsschen 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. Bredereck, B. Föhlisch u. K. Walz, Angew. Chem. 74, 388 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 334 (1962).