

NaNO₃) der Ansäuerungsgrade $p = 0,2, 0,6, 1,14, 1,31, 1,50$ und $1,56$ mit der Temperatursprungmethode^[6] untersucht; angekoppelte pH-Indikator-Gleichgewichte von sehr kurzer Einstelldauer (Chlorphenolrot, Methylrot, Bromkresolgrün, Bromchlorphenolblau, Benzylorange) ermöglichen die spektralphotometrische Registrierung. Der Temperatursprung erfolgte von 18 °C auf 25 °C; vor jedem Versuch wurde die Meßzelle thermostatisiert.

Bei $p = 0,2, 0,6, 1,14, 1,31$ und $1,50$ wurden Relaxationseffekte mit nur einer Zeitkonstanten im msec-Bereich beobachtet (z.B. bei $[\text{Mo}]_t = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ für $p = 1,14$: $1/\tau = 1,71 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$; für $p = 1,50$: $1/\tau = 257 \text{ sec}^{-1}$). Dagegen zeigten Lösungen mit $p = 0$ und $p = 1,56$ sowie Indikator-Blindlösungen ohne Molybdat keine Relaxation im Zeitintervall von 0,1 sec bis 50 μsec .

Das Auftreten einer Relaxationszeit bedeutet, daß ein Gleichgewicht zwischen zwei Spezies unterschiedlichen Aggregationsgrades vorliegt. Tritt kein Relaxationssignal auf, so ist entweder ein einheitliches Teilchen vorhanden (Nachweisgrenze ca. 3–5%), oder es handelt sich nur um protolytische Gleichgewichte, die aufgrund ihrer hohen Einstellungsgeschwindigkeit nicht erfaßt werden konnten.

Da bei den gewählten Konzentrationen die Gleichgewichte praktisch ganz auf seiten der Polyanionen liegen, kann das Schema von Sasaki und Sillén, das zwischen $p = 1,14$ und $1,57$ nur Protonierungsstufen vorsieht, nicht richtig sein^[7]. Dagegen besteht Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen^[1]: Bis zur Bildung des Mo₈-Komplexes bei $p = 1,50$ finden Aggregationen statt; darüber hinaus ($p = 1,56$) laufen zunächst nur noch protolytische Reaktionen ab.

Erstmalig gelang es mit Hilfe von Relaxationsmessungen (Indikator: Chlorphenolrot), den schnellen Primärschritt der Isopolymolybdat-Bildung zu verfolgen. Für nicht zu hohe H⁺- und Mo-Konzentrationen waren die beobachteten Extinktionskurven durch eine einzige Zeitkonstante charakterisiert. Bei pH = 5,50 findet man eine Abhängigkeit der reziproken Relaxationszeiten von der 3. Potenz der Monomolybdat-Konzentrationen (z.B. $[\text{Mo}]_t = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $1/\tau = 12,2 \text{ sec}^{-1}$; $17,7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $64,8 \text{ sec}^{-1}$); bei fester Mo-Konzentration ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) ändert sich $1/\tau$ mit der 5. Potenz von $[\text{H}^+]$ (z.B. pH = 5,60, $1/\tau = 12,4 \text{ sec}^{-1}$; pH = 5,36, $1/\tau = 55,6 \text{ sec}^{-1}$). Demnach tritt beim Ansäuern einer MoO₄²⁻-Lösung als erstes Polyanion ein Tetramolybdat^[9] auf, für dessen Bil-

dung 6 H⁺-Ionen verbraucht werden. Di- und Trimolybdate existieren in wäßriger Lösung nicht. Entsprechend lautet die Bruttogleichung $4 \text{ MoO}_4^{2-} + 6 \text{ H}^+ \rightleftharpoons [\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Diese Formel der neuen Isopolymolybdat-Spezies^[10] wird auch der Tatsache gerecht, daß bei den bis jetzt bekannten Hepta- und Oktamolybdaten^[2] MoO₆-Oktaeder als Baueinheiten auftreten. Zudem erscheint bei derartigen so rasch ablaufenden Reaktionen eine Addition plausibler als eine Kondensation^[11].

Eingegangen am 27. Juni 1966 [Z 276]

[1] O. Glemser u. W. Holznagel, Abstracts VIIth Internat. Conf. on Coordination Chemistry, Stockholm 1962, S. 173; O. Glemser, W. Holznagel u. S. I. Ali, Z. Naturforsch. 20b, 192 (1965).

[2] J. Aveston, E. W. Anacker u. J. S. Johnson, Inorg. Chem. 3, 735 (1964).

[3] Unter dem „Ansäuerungsgrad“ p ist der Quotient der eingesetzten H⁺- und Molybdat-Totalkonzentration, $[\text{H}^+]/[\text{Mo}]_t$, zu verstehen: für höhere MoO₄²⁻-Konzentrationen ($\geq 10^{-2} \text{ M}$), bei denen praktisch quantitativ Polyanionen gebildet werden, fällt p mit dem häufig angegebenen^[4] „Säuregrad“ $Z = [\text{H}^+]_t - [\text{H}^+]/[\text{Mo}]_t$ zusammen.

[4] Y. Sasaki, I. Lindqvist u. L. G. Sillén, J. inorg. nuclear Chem. 9, 93 (1959).

[5] Y. Sasaki u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 18, 1014 (1964).

[6] M. Eigen u. L. de Maeyer in S. L. Friess, E. S. Lewis u. A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry. Interscience Publishers, New York 1963, Bd. VIII, Teil II, Kap. XVIII. Herrn Prof. Dr. M. Eigen und Herrn Dr. H. Diebler, Göttingen, danken wir für wertvolle Unterstützung.

[7] Nach dem gleichen Verfahren fand Sasaki (Abstracts VIIth Internat. Conf. on Coord. Chem., Stockholm 1962, S. 171) in äquilibrierten Polywolframat-Lösungen mit Säuregraden $Z > 1,4$ Wolframate $\text{H}_n\text{W}_6\text{O}_{21}^{(6-n)-}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), obwohl unter diesen Bedingungen eine 12-fache Aggregation vorherrschen muß [1,8].

[8] O. Glemser, W. Holznagel, W. Höltje u. E. Schwarzmann, Z. Naturforsch. 20b, 725 (1965).

[9] G. Schwarzenbach u. J. Meier, J. inorg. nuclear Chem. 8, 302 (1958); G. Schwarzenbach, G. Geier u. J. Littler, Helv. chim. Acta 45, 2601 (1962), fanden im System $\text{H}^+/\text{WO}_4^{2-}$ eine ähnliche intermediäre W₄-Spezies.

[10] Bei dem in der Literatur beschriebenen Mo₄O₁₃³⁻ kann es sich nur um Oktamolybdat handeln [1].

[11] D. L. Kepert, Progr. inorg. Chem. 4, 199 (1962).

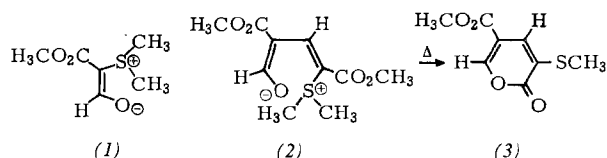
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Heterocyclen aus Acetylderivaten

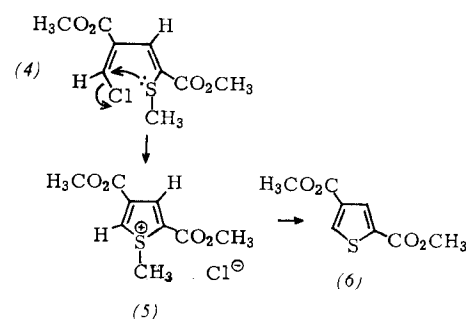
E. Winterfeldt, Berlin

GDCh-Ortsverband Marburg, am 22. April 1966

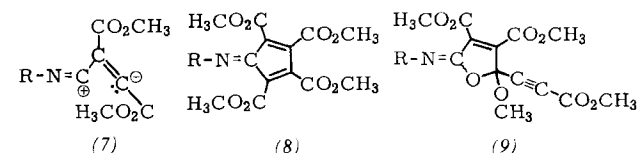
Die Betaine (1) und (2) lassen sich aus Propiolsäure-methylester und Dimethylsulfoxid gewinnen. Während man bei hoher Esterkonzentration nur (2) isolieren kann, erhält man bei hoher Verdünnung ausschließlich das 1:1-Addukt (1). Reaktionsbedingungen: 8 Std. bei 125 °C.



Beide Substanzen sind kristallin und recht stabil. Beim Erhitzen im Vakuum auf 150 °C entsteht aus (2) als Hauptprodukt das α -Pyron (3), während der Furan-2,4-dicarbonsäure-dimethylester in geringem Maße gebildet wird. Mit Thionylchlorid wird (2) über (4) und (5) bei Raumtemperatur quantitativ in den Thiophen-2,4-dicarbonsäure-dimethylester (6) übergeführt.

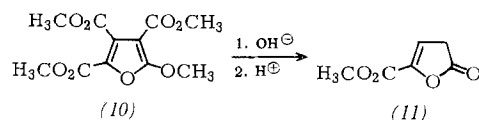


Die Reaktion von Acetylcendicarbonsäure-dimethylester mit Isonitrilen führt normalerweise zu einer großen Zahl von Produkten. Wenn man bei -10 °C mit großem Isonitril-Überschuß arbeitet, erhält man als Hauptprodukte – wohl aus dem Primärprodukt (7) – die beiden 1:2-Addukte (8)



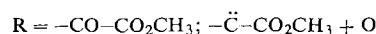
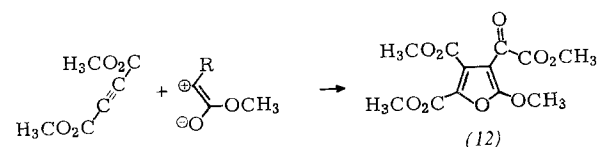
und (9), deren Strukturen durch IR-, UV-, NMR-Spektren, sowie Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung belegt werden.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagiert im Bombenrohr bei 150 bis 180 °C in Gegenwart eines Kupferkatalysators und Sauerstoff in 30-proz. Ausbeute zum Furanderivat



(10), dessen Struktur durch UV-, IR- und NMR-Daten sowie durch das Massenspektrum und die Umwandlung in das Enol-lacton (11) belegt wird. Neben (10) entsteht Kohlenmonoxid, und die Reaktion läuft nur in Gegenwart von Sauerstoff ab.

Diese Ergebnisse sind mit einem kürzlich vorgeschlagenen Bildungsmechanismus [1] nicht vereinbar. Von uns wird eine Bildung über den α -Ketoester (12), der durch Cycloaddition und Oxidation gebildet werden könnte, diskutiert. Abfang-



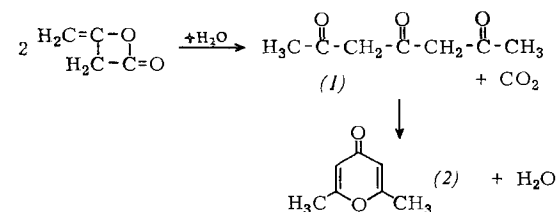
reaktionen mit Tolan einerseits und mit Schwefel andererseits stützen diese Vorstellung. Offen bleibt noch die Reihenfolge der beiden Schritte, Cycloaddition und Oxidation.

[VB 999]

[1] C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Danielli u. E. Wenkert, *Tetrahedron Letters* 1965, 1185

RUNDSCHAU

Eine neue Reaktion von Diketen mit Wasser beschreiben E. Marcus, J. K. Chan und C. B. Strow. Sie liefert in Gegenwart von tertiärem Amin als Katalysator als Hauptprodukte Heptan-2,4,6-trion (1), 2,6-Dimethyl-4H-pyran-4-on (2) und CO_2 . Zur Erzielung guter Ausbeuten an (1) und (2) sind auf 1 Mol Wasser 2 Mol Diketen anzuwenden. Das Verhältnis (1):(2) schwankt je nach Reaktionsbedingungen von 3:1 bis 2:3. Unter optimalen Bedingungen, mit 1,4-Diazabicyclo-



[2.2.2]octan als Katalysator, beträgt die gemeinsame Ausbeute 78 %. / Amer. chem. Soc. 151. Meeting 1966, Abstr. K 80 / -Ma. [Rd 493]

Xenondichlorid, XeCl_2 , erhielt H. Meinert durch Hochfrequenzanregung (25 MHz, 150–350 mA) eines Gemisches von Xenon, Fluor und Silicium- oder Kohlenstofftetrachlorid (1:1:1 v/v) bei einem Druck von ca. 10 mm Xe. Die Kristalle lassen sich durch Umsublimieren unter vermindertem Druck reinigen. Sie zersetzen sich bei 80 °C oder im Hochvakuum. Die Bildung verläuft vermutlich über XeF_2 , das mit SiCl_4 oder CCl_4 oder deren Radikalen sein Fluor gegen Chlor austauscht. / Z. Chem. 6, 71 (1966) / -Ma. [Rd 498]

Die Biosynthese von Methionin bei Bakterien

L. Jaenicke, Köln

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 14. Juni 1966

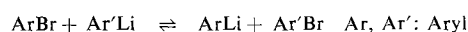
Bei der Biosynthese von Methionin treffen Tetrahydrofolsäure und Vitamin B_{12} in einer Reaktion zusammen. Der zentrale Schritt ist die Kondensation von Homocystein mit einer an Folat gebundenen Methylgruppe. Diese stammt aus dem Einkohlenstoff-Reservoir der Zelle und wird über 10-Formyl- und 5,10-Methylen-tetrahydrofolsäure zu 5-Methyl-tetrahydrofolsäure umgewandelt.

Die Methionin-Synthetase wurde aus *S. faecalis* auf das 800-fache angereichert und ist nach den üblichen Kriterien homogen (Partikelgewicht 135000). Sie enthält 1 Mol eines Corrin-Derivates, das aber nicht die Wuchsstoff-Eigenschaften kompletter Vitamin B_{12} -Verbindungen besitzt. Nach Spektrum und Verhalten ähnelt es vielmehr einem Cobyr-säure-Derivat.

Die Gesamtreaktion braucht reduzierendes Milieu, das durch eine FAD-enthaltende Reduktase (die ebenfalls bis zur Homogenität gereinigt wurde) eingestellt wird, aber weder ATP noch Metallionen. Ein weiterer essentieller Faktor ist S-Adenosylmethionin. Dessen Methylgruppe findet sich aber nicht im entstehenden Methionin, sondern in der Synthetase, die dadurch aktiviert wird. 5-Methyl-tetrahydrofolsäure gibt dagegen seine Methylgruppe an Homocystein ab. Diese Ergebnisse schließen einen Reaktionsverlauf aus, in dem das Cobalamin-Derivat durch ATP zum Coenzym umgewandelt und dessen Desoxyadenosylrest durch die Methylgruppe ersetzt wird, die dann übertragen wird. Vielmehr findet man bei Modellversuchen mit Cobinamid und 5-Methyl-tetrahydrofolsäure spektrale Veränderungen, die auf die Bildung eines Komplexes hinweisen, in dem das Folsäure-Derivat die im kompletten Cofaktor vom Dimethylbenzimidazol-Anteil belegte Position einnimmt. Dadurch könnte die tertiäre Methylgruppe für die Übertragung hinreichend labilisiert werden.

[VB 2]

Den Metall/Halogen-Austausch zwischen Aryl-Metall- und Aryl-Halogen-Verbindungen untersuchten H. J. S. Winkler und H. Winkler. Die Liganden im System



werden in Äther bei Raumtemperatur mit gut meßbarer Geschwindigkeit ausgetauscht. Zur Analyse wurde der Ansatz mit Trimethylsilyl-chlorid versetzt, wobei Aryl-lithium rasch und quantitativ Aryl-trimethyl-silan bildet. Durch quantitative gaschromatographische Analyse ließ sich der Austausch verfolgen. Die Gleichgewichtskonstanten sind vom Medium, von Salzzusätzen und der Temperatur weitgehend unabhängig, nicht aber die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung. In Tetrahydrofuran ist der Austausch 100- bis 1000-mal schneller als in Äther. „Salzfreies Phenyl-lithium“ (aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg} + \text{Li}$) reagiert rascher als „salzhaltiges“ (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{Li}$). Im Gleichgewicht bevorzugt Lithium den Aryl-Liganden mit elektronenanziehenden Gruppen. Aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten und den bekannten Substituenteneffekten σ ergab sich die Reaktionskonstante zu $\rho = 5,5$. Die Reaktion zwischen Phenyl-lithium und substituiertem Brombenzol wird durch elektronenanziehende Substituenten im Bromid beschleunigt ($\rho = 4,0$). Obwohl die exakte Deutung des Prozesses durch die Aggregation der Aryl-Lithium-Verbindungen erschwert ist, darf man folgern, daß sich die Arylbromide wie Bromonium-Säuren verhalten und daß die Gleichgewichtskonstanten als Maß für die Stabilitäten der substituierten Phenyl-Anionen dienen können. / J. Amer. chem. Soc. 88, 964, 969 (1966) / -Eb. [Rd 500]