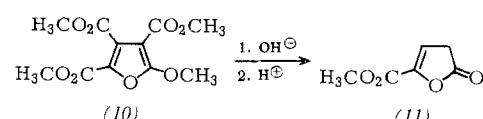


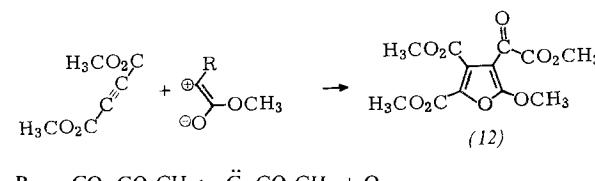
und (9), deren Strukturen durch IR-, UV-, NMR-Spektren, sowie Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung belegt werden.

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<sup>[1]</sup> nicht vereinbar. Von uns wird eine Bildung über den  $\alpha$ -Ketoester (12), der durch Cycloaddition und Oxidation gebildet werden könnte, diskutiert. Abfang-



$R = -CO-CO_2CH_3; -\ddot{C}-CO_2CH_3 + O$

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. Danieli u. E. Wenkert, Tetrahedron Letters 1965, 1185

## 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<sub>12</sub> in einer Reaktion zusammen. Der zentrale Schritt ist die Kondensation von Homocystein mit einer an Folate 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.

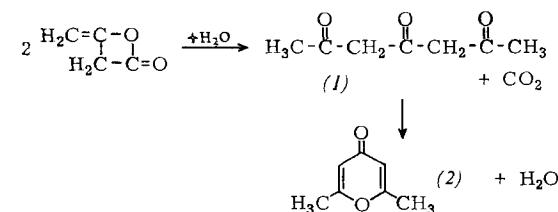
Die Methionin-Synthetase wurde aus *S. faecalis* auf das 800-fache angereichert und ist nach den üblichen Kriterien homogen (Partikelgewicht 135000). Sie enthält 1 Mol eines Corrin-Derivates, das aber nicht die Wuchsstoff-Eigenschaften kompletter Vitamin B<sub>12</sub>-Verbindungen besitzt. Nach Spektrum und Verhalten ähnelt es vielmehr einem Cobyrnsäure-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]

## 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-4-H-pyran-4-on (2) und CO<sub>2</sub>. 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<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub>, das mit SiCl<sub>4</sub> oder CCl<sub>4</sub> oder deren Radikalien sein Fluor gegen Chlor austauscht. / Z. Chem. 6, 71 (1966) / -Ma. [Rd 498]

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. „Salzfrees Phenyl-lithium“ (aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hg + Li) reagiert rascher als „salzhaltiges“ (aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br + Li). Im Gleichgewicht bevorzugt Lithium den Aryl-Liganden mit elektronenanziehenden Gruppen. Aus den gemessenen Gleichgewichtskonstanten und den bekannten Substituenteneffekten  $\sigma$  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]