

spektroskopisch erkennbaren Grenzen erhalten. Die Substitution erfolgt also nach einem einheitlichen Mechanismus.

Die in der Reihenfolge $R:H > CH_3 > C_6H_5CH_2 > C_6H_5 > N(CH_3)_2 > NH_2$ abnehmende Abschirmung des Phosphors wird offenbar dominierend durch einen auf das Ringsystem zurückgehenden Anisotropie-Term bestimmt.

[*] Dr. A. Schmidpeter, Dipl.-Chem. J. Ebeling und Dipl.-Chem. N. Schindler
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

- [1] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967).
[2] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 565 (1967).

Adenosyl-B₁₂; zur enzymatischen Synthese und Funktion

Von R. R. Schmidt [*]

Nach neueren Untersuchungen über die enzymatische Synthese von Adenosyl-B₁₂ [**], ausgehend von Vitamin B₁₂ oder Hydroxcobalamin (B_{12a}), wird das intermediäre Auftreten des außerordentlich nucleophilen Hydridocobalamins (B_{12s}) nahegelegt. Dieses reagiert im zweiten Schritt mit ATP als adenosylierendem Agens unter Bildung von Adenosyl-B₁₂.

In enger Anlehnung an die enzymatischen Befunde unternahmen wir Modelluntersuchungen zum Mechanismus der enzymatischen Reduktion von Vitamin B₁₂ oder B_{12a} zu B_{12s}. Durch die Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, wie die Reduktion von B_{12a} (Oxidationsstufe des Co = + 3) zu B_{12s} (Oxidationsstufe des Co = + 1) abläuft: ob als Einstufenreaktion unter gleichzeitiger Übertragung von zwei Elektronen durch das Reduktionsmittel oder als Zweistufenreaktion unter Übertragung von jeweils nur einem Elektron. Im letzten Fall würde als Zwischenprodukt reduziertes Cobalamin (B_{12r}, Oxidationsstufe des Co = + 2) auftreten. Zur Reduktion wurden u.a. Thiole eingesetzt, die als Reduktionsmittel im enzymatischen System fungieren [1]. Wir fanden, daß die Reduktion als Einstufenreaktion abläuft. Die Reduktion von B_{12a} zu B_{12s} mit Thioredoxin [2] und anderen biochemischen Reduktionssystemen [3] tritt demnach nicht in der Natur auf.

Die Funktion von Adenosyl-B₁₂ in der enzymatischen Synthese ist nach wie vor ungewiß. Untersuchungen über modifizierte Cobalamine sollten Hinweise für die mechanistische Interpretation der Coenzym-B₁₂-katalysierten Reaktionen liefern. Da die Co-C-Bindung, mit der der Adenosylrest an das Co gebunden ist, und die 5'-Wasserstoffatome des Adenosylrestes eine zentrale Rolle in der mechanistischen Diskussion spielen, wurden 5'-modifizierte Adenosinderivate synthetisiert mit dem Ziel, sie in entsprechend modifiziertes Adenosyl-B₁₂ zu überführen und im enzymatischen Verhalten zu testen.

[*] Dr. R. R. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[**] α -(5,6-Dimethylbenzimidazolyl)desoxyadenosyl-cobamid.

- [1] G. A. Walker, S. Murphy, R. R. Schmidt u. F. M. Huennekens, Federat. Proc. 26, 343 (1967).
[2] H. Weißbach, N. Brot u. W. Lovenberg, J. biol. Chemistry 241, 317 (1966).

- [3] E. Vitzls, G. A. Walker u. F. M. Huennekens, Biochem. biophys. Res. Commun. 15, 372 (1964).

Über ternäre Alkali- und Erdalkalifluoride des Neptuniums, Plutoniums und Americiums

Von H. Schmutz (Vortr.), M. Salzer und C. Keller [*]

Ternäre Fluoride der drei- und vierwertigen Actinidenelemente Neptunium, Plutonium und Americium unterschiedlicher Zusammensetzung und Struktur wurden durch Festkörper- und Fällungsreaktionen dargestellt. Als Ausgangskomponenten dienten die binären Fluoride, Carbonate oder Oxide. Die Reaktionen wurden bei 350 bis 1000 °C im HF/N₂-Strom durchgeführt, dem teilweise H₂ bzw. O₂ zugemischt wurde, um drei- bzw. vierwertige Actinidenverbindungen zu erhalten.

Erwartungsgemäß erwiesen sich die in den Systemen MF-MF₃ (M^I = Na,K; M^{III} = Pu,Am) gefundenen Verbindungen wie NaAmF₄, KAmF₄, KAm₂F₇ und ebenso die entsprechenden Plutoniumverbindungen als isostrukturell mit den formelgleichen ternären Fluoriden der leichteren Seltenerden. Versuche, die analogen Np(III)-Verbindungen darzustellen, verliefen erfolglos, da eine Oxidation von Np(III) zu Np(IV) nicht verhindert werden konnte. Durch direkte Synthese gelang die Reindarstellung der Np(IV)-Doppelfluoride LiNpF₅, Na₂NpF₆, M₇Np₆F₃₁ (M^I = Na,K,Rb) und der analogen Pu(IV)-Verbindungen. Sie sind isostrukturell mit den gleichartigen ternären Fluoriden des Thoriums und Urans. Das Molvolumen der dargestellten Verbindungen nimmt mit steigender Ordnungszahl der Actinidenelemente ab.

Die Doppelfluoride des Typs M^{II}M^{IV}F₆ (M^{II} = Ca,Sr,Ba,Pb und M^{IV} = Np; bzw. M^{II} = Ca,Sr und M^{IV} = Pu) kristallisieren im hexagonalen LaF₃-Gitter mit statistischer Verteilung von M^{II} und M^{IV}. Untersuchungen in den Systemen SrF₂-SrM^{IV}F₆ (M^{IV} = Np,Pu) bei 950 °C ergaben, daß sich unter Ausbildung von Anionenfehlstellen im Gitter 26 bis 27 Mol-% SrF₂ in SrM^{IV}F₆ lösen. Die Löslichkeit von SrF₂ in SrM^{IV}F₆ ist praktisch unabhängig vom M(IV)-Kation. Bei Fällungen aus wässrigen Lösungen wurden stets die stöchiometrischen Verbindungen erhalten.

[*] Dr. H. Schmutz, Dr. M. Salzer und Priv.-Doz. Dr. C. Keller
Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Karlsruhe und
Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung,
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Carboran-bis(sulfenylchloride) in Polymerisationsreaktionen [**]

Von N. S. Semenuk, S. Papetti und H. A. Schroeder (Vortr.) [*]

Wir versuchten, Carborane mit einem B₁₀C₂-Grundgerüst (Ikosaeder) als Bausteine für thermisch beständige Kunststoffe zu benutzen. Zum Beispiel wurden Polymere hergestellt, in denen m-Carboran-Einheiten durch einzelne Kohlenstoff- oder Phosphoratome verbunden sind.

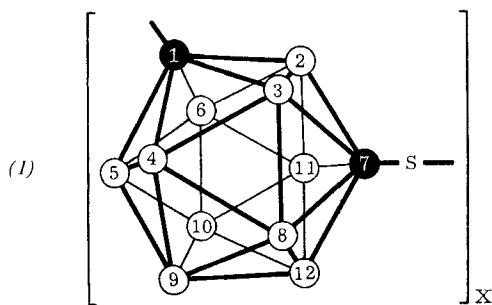
Es wurden jetzt erstmals Carboran-Polymeren mit Schwefelbrücken erhalten, die sich vom m-B₁₀H₁₀C₂(SCl)₂ ableiten. Das Bis(sulfenylchlorid) ist durch Chlorieren von m-B₁₀H₁₀C₂(SH)₂ leicht zugänglich und eignet sich zum Aufbau mehrerer Polymersysteme, da die Chloratome leicht in nucleophilen Reaktionen umsetzbar sind. Die Überführung in Polysulfide, (—CB₁₀H₁₀C—S—)_x (1), und Polydisulfide, (—S—CB₁₀H₁₀C—S—)_x, gelang z.B. durch Umsetzung mit dem

[*] Dr. N. S. Semenuk, Dr. S. Papetti und Dr. H. A. Schroeder
Olin Research Center, Chemicals Group
New Haven, Conn. (USA), 275 Winchester Avenue

[**] Wir danken dem Office of Naval Research für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

difunktionellen $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{Li}_2$ oder einfach durch Erhitzen in Alkohol. Eigenschaften der Polysulfide: mikrokristallin, $x \approx 30$, $F_p = 219\text{--}222^\circ\text{C}$; Eigenschaften der Polydisulfide: $x \approx 8$, $F_p = 307\text{--}310^\circ\text{C}$.

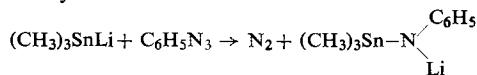
Außer diesen Polymeren wurde u. a. das interessante Bis(sulfonylchlorid), $m\text{-B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, dargestellt. Eigenschaften: farblose Kristalle, $F_p = 62\text{--}63^\circ\text{C}$.



Über die Reaktion von Aziden mit metallorganischen Verbindungen

Von H. Schumann (Vortr.) und S. Ronecker^[*]

Phenylazid reagiert mit Lithium-trimethylstannan beim Kochen unter Rückfluß in Tetrahydrofuran unter Freisetzung von Stickstoff und Bildung von Lithium-*N*-phenyl-trimethylstannyli-amid:



Durch IR-spektroskopische Messungen kann die intermediaire Bildung eines Triazens ausgeschlossen werden.

Bei der Umsetzung von Phenylazid mit Lithium-triphenylsilan, -german, -stannan und -plumban nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit vom Silicium- zum Blei-Derivat zu.

Mit Trimethylstannan bildet Phenylazid in analoger Reaktion Trimethylstannyli-phenylamin als bei Zimmertemperatur stabile Verbindung. Trimethylsilan und Trimethylgerman reagieren erst bei höheren Temperaturen, wobei es nicht gelingt, organometallsubstituierte Amine mit NH-Funktionen zu isolieren.

Stickstoffwasserstoffsäure und Trimethylstannan reagieren bei -78°C langsam unter Bildung von Trimethylstannylamin, das jedoch auf Grund seiner extremen Empfindlichkeit nur spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden kann. Beim Versuch, diese Verbindung zu isolieren, konnte nur Tris(trimethylstannyli)amin gewonnen werden.

Organometallazide wie Trimethylsilyl-, Trimethylgermanyli-, Trimethylstannyli- oder Dibutylbor-azid reagieren erst bei höheren Temperaturen mit Organometall-lithium-Verbindungen oder Organometall-hydriden unter Austausch der Azid-Gruppe.

Die isolierten Lithium-organometallamide dienen als Ausgangsmaterialien für Synthesen von gemischt substituierten Organometallaminen.

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. S. Ronecker
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Die Suche nach neuen Neutronenstrahlern unter den Spaltprodukten des Urans-235

Von H.-D. Schüssler (Vortr.), W. Grimm und G. Herrmann^[*]

Mit einer am Mainzer Reaktor installierten schnellen Rohrpostanlage und automatisch gesteuerten Trennapparaturen, die Transportzeiten von 0,12 sec und Abtrennzeiten von 1 bis 2 sec ermöglichen, werden die Beiträge bekannter wie bisher unbekannter Neutronenstrahler zu den verzögerten Neutro-

nengruppen bei der Spaltung von Uran-235 durch thermische Neutronen gemessen. Die interessierenden Elemente werden durch Ionen- oder Isotopenaustausch an vorgeformten Niederschlägen isoliert, nämlich Jod an Silberjodid, Jod und Brom gemeinsam an Silberchlorid, Rubidium und Cäsium an Ammoniummolybdato- oder Thalliumwolframatophosphat sowie Strontium und Barium, begleitet von Yttrium, Zirkonium, Niob und den Seltenen Erden, an Bariumsulfat, -carbonat und Strontiumcarbonat; für Zirkonium, Niob und Yttrium wird die Lösungsmittelextraktion in Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure auf Polytrifluormonochloräthylen-Pulver benutzt. Chemische Ausbeuten und Verunreinigungen werden mit langlebigen Radioisotopen ermittelt und korrigiert. Nach gepulster Bestrahlung können so noch Nuklide von weniger als einer Sekunde Halbwertszeit gefaßt werden, z. B. ^{140}J mit $\tau_{1/2} = 0,8$ sec.

Die Messungen bei der Spaltung von ^{235}U ergeben Beiträge zur 22-sec-Gruppe von $64,6 \pm 2,2\%$ ($\pm 2\sigma$) für ^{137}J und $35,4 \pm 2,3\%$ für ^{88}Br ; weiterhin ergeben sich die relativen Neutronenintensitäten 1 (^{137}J), 0,5 (^{138}J), 0,8 (^{139}J) und $\approx 0,5$ (^{140}J) sowie 0,4 (^{87}Br), 1 (^{88}Br), 1,7 (^{89}Br) und 1,4 (^{90}Br).

Daraus folgen als Anteile der Halogenenuklide: in der 6-sec-Gruppe 33 % ^{138}J und 67 % ^{89}Br , in der 2-sec-Gruppe 21 % ^{139}J und 28 % ^{90}Br und in der 0,6-sec-Gruppe $\approx 60\%$ ^{140}J . Aus Vergleichen von Neutronenabklingkurven der Halogenfraktion mit analogen Kurven ungetrennter Proben geht hervor, daß Nichthalogene zur 22-sec-Gruppe $< 5\%$, zur 6-sec-Gruppe $18 \pm 5\%$ und zur 2-sec-Gruppe $50 \pm 10\%$ beitragen. In der 6-sec-Gruppe geht dieser Beitrag auf ^{93}Rb zurück, das $22 \pm 5\%$ der Neutronenintensität dieser Gruppe stellt. Zur 2-sec-Gruppe tragen die Alkalien (^{94}Rb , ^{142}Cs , ^{143}Cs) $20 \pm 6\%$ bei; hinzu kommen je etwa 10 % der Elemente, die mit Erdalkaliniederschlägen und Bis(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure abgetrennt werden, und — nach *del Marmol*^[1] — vom ^{85}As .

Die prozentualen Anteile der Nuklide lassen sich mit Hilfe der bekannten Gruppenausbeuten in absolute Ausbeuten (Neutronen pro Spaltung) umrechnen. Durch Vergleich mit abgeschätzten Spaltausbeuten folgen dann als Neutronenemissionswahrscheinlichkeiten: 2,2 % (für ^{87}Br), 4,0 % (^{88}Br), 7,7 % (^{89}Br), 12 % (^{90}Br), 5,1 % (^{137}J), 2,8 % (^{138}J), 6,4 % (^{139}J), $\approx 13\%$ (^{140}J) und 1,6 % (^{93}Rb).

[*] Dipl.-Chem. H.-D. Schüssler, Dipl.-Chem. W. Grimm und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] P. *del Marmol* u. M. *Nèye de Mévergues*, J. inorg. nuclear Chem. 29, 273 (1967).

Synthese und Circulardichroismus optisch aktiver Adamantanderivate

Von G. Snatzke (Vortr.), G. Eckhardt und B. Ehrig^[*]

Aus 4,8-Dioxo-adamantan-2-carbonsäure wurde mit Cinchonin das rechtsdrehende, mit Cinchonidin das linksdrehende Enantiomere dargestellt. Partielle Reduktion einer Ketogruppe mit NaBH_4 , anschließende Clemmensen-Reduktion und Rückoxidation führen zur 4-Oxo-adamantan-2-carbonsäure (1), mit äquatorialer Anordnung der Carboxygruppe in bezug auf den Ring, der das Carbonyl enthält. Partielle Dithioketalisierung mit Äthandithiol und anschließende Moxingo-Reduktion liefern das „axiale“ Epimere von (1). In allen drei Säuren ließ sich die Carboxygruppe nach *Hunsdiecker* mit guter Ausbeute durch Br oder J ersetzen. Austausch des Broms gegen Chlor gelang mit LiCl in DMF, gegen Fluor mit AgF in Chlorbenzol, und gegen Azid mit NaN_3 in DMF.

