



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

Die in der Reihenfolge  $\text{R:H} > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}(\text{CH}_3)_2 > \text{NH}_2$  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-B<sub>12</sub>; zur enzymatischen Synthese und Funktion

Von R. R. Schmidt [\*]

Nach neueren Untersuchungen über die enzymatische Synthese von Adenosyl-B<sub>12</sub> [\*\*\*], ausgehend von Vitamin B<sub>12</sub> oder Hydroxocobalamin (B<sub>12a</sub>), wird das intermediäre Auftreten des außerordentlich nucleophilen Hydridocobalamins (B<sub>12s</sub>) nahegelegt. Dieses reagiert im zweiten Schritt mit ATP als adenosylierendem Agens unter Bildung von Adenosyl-B<sub>12</sub>.

In enger Anlehnung an die enzymatischen Befunde unternehmen wir Modelluntersuchungen zum Mechanismus der enzymatischen Reduktion von Vitamin B<sub>12</sub> oder B<sub>12a</sub> zu B<sub>12s</sub>. Durch die Untersuchungen sollte vor allem geklärt werden, wie die Reduktion von B<sub>12a</sub> (Oxidationsstufe des Co = +3) zu B<sub>12s</sub> (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<sub>12r</sub>, 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<sub>12a</sub> zu B<sub>12s</sub> mit Thioredoxin [2] und anderen biochemischen Reduktionssystemen [3] tritt demnach nicht in der Natur auf. Die Funktion von Adenosyl-B<sub>12</sub> in der enzymatischen Synthese ist nach wie vor ungewiß. Untersuchungen über modifizierte Cobalamine sollten Hinweise für die mechanistische Interpretation der Coenzym-B<sub>12</sub>-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-B<sub>12</sub> zu überführen und im enzymatischen Verhalten zu testen.

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

[\*\*]  $\alpha$ -(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. Vitols, 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/N<sub>2</sub>-Strom durchgeführt, dem teilweise H<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> zugemischt wurde, um drei- bzw. vierwertige Actinidenverbindungen zu erhalten.

Erwartungsgemäß erwiesen sich die in den Systemen MF-MF<sub>3</sub> (M<sup>I</sup> = Na, K; M<sup>III</sup> = Pu, Am) gefundenen Verbindungen wie NaAmF<sub>4</sub>, KAmF<sub>4</sub>, KAm<sub>2</sub>F<sub>7</sub> und ebenso die entsprechenden Plutoniumverbindungen als isostrukturell mit den formelgleichen ternären Fluoriden der leichteren Seltenen Erden. 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 LiNpF<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>NpF<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>Np<sub>6</sub>F<sub>31</sub> (M<sup>I</sup> = 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<sup>II</sup>M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>II</sup> = Ca, Sr, Ba, Pb und M<sup>IV</sup> = Np; bzw. M<sup>II</sup> = Ca, Sr und M<sup>IV</sup> = Pu) kristallisieren im hexagonalen LaF<sub>3</sub>-Gitter mit statistischer Verteilung von M<sup>II</sup> und M<sup>IV</sup>. Untersuchungen in den Systemen SrF<sub>2</sub>-SrM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M<sup>IV</sup> = Np, Pu) bei 950 °C ergaben, daß sich unter Ausbildung von Anionenfehlstellen im Gitter 26 bis 27 Mol-% SrF<sub>2</sub> in SrM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> lösen. Die Löslichkeit von SrF<sub>2</sub> in SrM<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> 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(sulphenylchloride) in Polymerisationsreaktionen [\*\*]

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

Wir versuchten, Carborane mit einem B<sub>10</sub>C<sub>2</sub>-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 erstmalig Carboran-Polymere mit Schwefelbrücken erhalten, die sich vom *m*-B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub>(SCl)<sub>2</sub> ableiten. Das Bis(sulphenylchlorid) ist durch Chlorieren von *m*-B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub> leicht zugänglich und eignet sich zum Aufbau mehrerer Polymersysteme, da die Chloratome leicht in nucleophilen Reaktionen umsetzbar sind. Die Überführung in Polysulfide, (-CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C-S-)<sub>x</sub> (I), und Polydisulfide, (-S-CB<sub>10</sub>H<sub>10</sub>C-S-)<sub>x</sub>, 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.