

bei Einwirkung von einem Moläquivalent Lithiumdiisopropylamid in THF/Äther (10 : 1) bei -60°C auf *N*-(Diphenylmethylene)methylamin bzw. *N*-Benzyliden-benzylamin bilden (vgl. [2]), im gleichen Lösungsmittel mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt, die einem nucleophilen Angriff leicht zugänglich sind.

Verb.	Alken oder Alkin	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Produkt	Ausb. (%) [a]	Fp ($^\circ\text{C}$)
(3)	Phenyl-äthylen	20 [b]	2,2,3-Triphenyl-pyrrolidin	85	86–87
(3)	Diphenyl-acetylen	20 [b]	2,2,3,4-Tetraphenyl-3-pyrrolin	43	138–139
(4)	Phenyl-äthylen	0	2,3,5-Triphenyl-pyrrolidin	75	68
(4)	trans-1,2-Diphenyl-äthylen	0	2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrolidin	39	110–111
(4)	Diphenyl-acetylen	40 [c]	2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrol	73	215–217 [d]

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

[b] Nach Zugabe des Alkens oder Alkins zur Lösung der Lithiumverbindung bei -60°C wurde auf $+20^\circ\text{C}$ erwärmt.

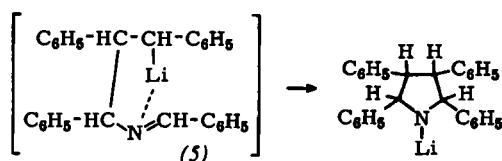
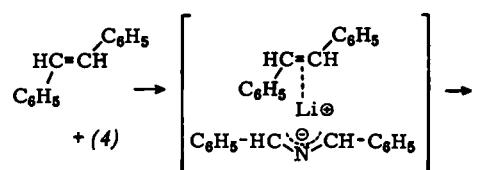
[c] Keine Reaktion bei 0°C .

[d] Fp = 214.5°C nach G. Magnanini u. A. Angelini, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 855 (1889).

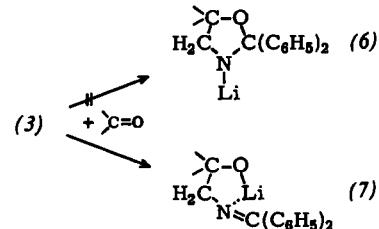
Wie die Tabelle zeigt, lieferte die Hydrolyse der Reaktionsgemische mit Wasser meistens die erwarteten Cycloadditionsprodukte. Beim erhaltenen 2,3,4,5-Tetraphenyl-pyrrol handelt es sich dagegen um ein dehydriertes Cycloadditionsprodukt. Die Konstitution der isolierten Reaktionsprodukte, die dünnenschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch einheitlich sind, ergibt sich aus Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, NMR- und Massenspektren sowie aus der Art der Darstellung.

Bei diesen Reaktionen dürfte der ungesättigte Kohlenwasserstoff zunächst eine π -Bindung zum Lithiumionen bilden. Die Frage, ob die anschließende 3+2-Cycloaddition (Nomen-

klatur nach Huisgen [5]) einstufig [3] oder zweistufig über eine Zwischenstufe des Typs (5) abläuft, wird gegenwärtig geprüft.



Für den Ablauf der Anlagerung von 2-Azallyl-lithiumverbindungen an Mehrfachbindungen spielt erwartungsgemäß die Elektronegativität der an diesen Mehrfachbindungen beteiligten Atome eine wesentliche Rolle. So reagiert (3) mit CO-Doppelbindungen nicht zu (6), sondern zu offenkettigen Verbindungen des Typs (7) [2].



Eingegangen am 31. März 1970 [Z 192]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, H. Berg und Dipl.-Chem. E. Köppelmann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléansring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

[1] Organolithium- und -aluminiumverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 163 (1970).

[3] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[4] 1,3-Dipolare Cycloadditionen sind der anionischen $[\pi_4 + \pi_2]$ -Addition zwar nahe verwandt [3], unterscheiden sich aber von ihr durch die Nichtbeteiligung von Anionen.

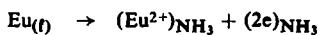
[5] R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 737 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Die Chemie der Lanthanoiden in flüssigem Ammoniak

Von James C. Warf [*]

Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak: Europium und Ytterbium, also die beiden Lanthanoiden, die am leichtesten zweifach geladene Kationen geben, lösen sich in flüssigem Ammoniak mit tiefblauer Farbe [1]. Die Enthalpie der Reaktion



lässt sich (Born-Haber-Kreisprozeß) zu angenehmt -26 kcal/mol bestimmen: die Änderung der Freien Energie beträgt -7 kcal/mol (240°K). Europium ist das einzige Metall, das in Ammoniak unter Bildung paramagnetischer Kationen löslich ist. Samarium ist unlöslich, ebenso Americium. Möglicherweise ist das Element 101, Mendelevium, das in wäßriger Lösung leicht Md^{2+} -Ionen bildet, ebenfalls in flüssigem Ammoniak löslich.

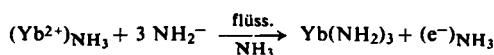
Magnetische Eigenschaften der Hexamminverbindungen: Die fünf Verbindungen $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Eu}(\text{NH}_3)_6$ und $\text{Yb}(\text{NH}_3)_6$ bilden goldfarbene Kristalle, die ausgezeichnete Elektronenleiter sind. $\text{Eu}(\text{NH}_3)_6$ erfüllt alle

Vorbedingungen für ferromagnetisches Verhalten. Sienko et al.^[2] haben gefunden, daß es beim Abkühlen dem Curie-Weiss'schen Gesetz bis 47°K folgt. Bei dieser Temperatur wird die Verbindung ferromagnetisch. Feste Lösungen von Eu(NH₃)₆ in diamagnetischem Yb(NH₃)₆ oder Sr(NH₃)₆ zeigten das gleiche Verhalten und nahezu die gleiche Weiss-Konstante; das heißt also, daß das ferromagnetische Verhalten durch die Vergrößerung der Eu-Eu-Abstände nicht beeinflußt wird. In Eu_{0,085}Yb_{0,915}(NH₃)₆ beträgt der Eu-Eu-Abstand 18,8 Å; trotzdem tritt Kopplung der magnetischen Momente ein, zweifellos über die Leitfähigkeitelektronen.

Reaktionen von Europium und Ytterbium in flüssigem Ammoniak: Mit Phosphin bilden sich Eu(PH₃)₂ und Yb(PH₃)₂.^[3] Benzol wird zu Cyclohexadien und Cyclohexen reduziert.^[4] Mit Cyclopentadien wird in flüssigem NH₃ erwartungsgemäß Eu(C₅H₅)₂ gebildet, Ytterbium dagegen gibt neben Yb(C₅H₅)₂ auch Yb(C₅H₅)₃ und die sublimierbare Verbindung Yb₂(C₅H₅)₃(NH₂)₂, deren Struktur unbekannt ist.^[5]

Amide des Europiums und Ytterbiums: Europiumlösungen in flüssigem Ammoniak zersetzen sich bei 50°C zu Eu(NH₂)₂.^[6] Ytterbium dagegen, dessen Lösung in flüssigem Ammoniak wesentlich weniger stabil ist, gibt eine Mischung von Yb(NH₂)₂ (30%) und Yb(NH₂)₃ (70%).^[7], wie IR-Spektren und magnetische Messungen zeigen.

Bildung von mit Ammoniak solvatisierten Elektronen: Beim Versuch, aus YbJ₂ und KNH₂ in flüssigem Ammoniak Yb(NH₂)₂ darzustellen, wird eine merkwürdige Reaktion beobachtet.^[8]: Die Lösung färbt sich tiefblau, und es entsteht ein weißer Niederschlag. Das Spektrum der Lösung ist identisch mit dem einer auf anderem Wege dargestellten Lösung eines mit NH₃ solvatisierten Elektrons (bei 24°C asymmetrische Kurve, Maximum bei 5400 cm⁻¹). Die Reaktion verläuft also nach



Daraus geht hervor, daß Yb²⁺ in flüssigem NH₃ ein stärkeres Reduktionsmittel als Kalium ist. Tatsächlich läßt sich nach Abdampfen des Ammoniaks im Rückstand elementares Kalium nachweisen. Die Reduktionskraft wird durch die extreme Unlöslichkeit von Yb(NH₂)₃ in flüssigem NH₃ noch erhöht. Die Eu(II)- und Sm(II)-jodide geben die gleiche Reaktion. Auch ZrBr₃ zeigt bis zu einem gewissen Grad das gleiche Verhalten wie Eu^{II}, Yb^{II} und Sm^{II}.^[9].

Neuere Experimente haben gezeigt, daß das Gleichgewicht



ganz auf die rechte Seite verschoben ist.

[GDCh-Ortsverband Saar, am 13. Februar 1970 in Saarbrücken] [VB 235]

[*] Prof. Dr. J. C. Warf
Department of Chemistry,
University of Southern California
Los Angeles, California 90007 (USA)
z. Zt. Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9 (Österreich)

- [1] J. C. Warf u. W. L. Korst, J. physic. Chem. 60, 1590 (1956).
- [2] H. Oesterreicher, N. Mammano u. M. S. Sienko, J. solid State Chem. 1, 10 (1969).
- [3] L. L. Pytlewski u. J. K. Howell, Chem. Commun. 1967, 1280.
- [4] L. H. Slaugh, Inorg. Chem. 6, 851 (1967).
- [5] R. G. Hayes u. J. L. Thomas, Inorg. Chem. 8, 2521 (1969).
- [6] R. Juza u. C. Hadenfeldt, Naturwissenschaften 55, 2291 (1968).

[7] S. Salot u. J. C. Warf, Proc. Seventh Rare Earth Conf., Bd. II, S. 511 (1968).

[8] S. Salot u. J. C. Warf, J. Amer. chem. Soc. 90, 1932 (1968).

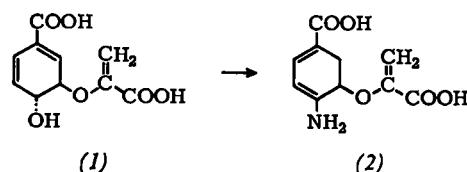
[9] M. Allbutt u. G. W. A. Fowler, J. inorg. nuclear Chem. 25, 67 (1963).

Neues über die Biosynthese von Vitaminen und über allosterische Enzyme

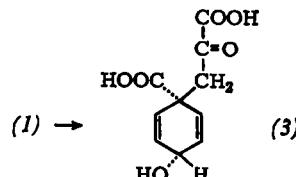
Von Franz Lingens [*]

Zur Untersuchung der Biosynthese von Vitaminen in Mikroorganismen werden Mangelmutanten mit genetischer Blockierung in der Biosynthesekette verwendet. Zur Erzeugung solcher Mangelmutanten hat sich als Mutagen *N*-Methyl-*N'*-nitro-*N*-nitroso-guanidin (MNNG) besonders bewährt. Bei der Einwirkung von *N*-Trideuteriomethyl-*N'*-nitro-*N*-nitroso-guanidin auf DNA bei pH = 6 entsteht 7-Trideuteriomethylguanin. Damit scheidet Diazomethan als Zwischenprodukt der Methylierung aus, da in diesem Falle ein Deuteron gegen ein Lösungsmittelproton ausgetauscht würde.

Mit MNNG wurde aus einer polyauxotrophen Mutante von *Aerobacter aerogenes*, die Chorismsäure (1) in größeren Mengen produziert, eine *p*-Aminobenzoësäure-Mutante gewonnen. Diese Mutante gibt in das Medium ein stickstoffhaltiges Zwischenprodukt ab, das durch Einwirkung von Säure leicht in *p*-Aminobenzoësäure übergeht. Für das Zwischenprodukt wird die Struktur (2) (3-Enolbrenztraubensäureäther der 2,3-Dihydro-*p*-aminobenzoësäure) vorgeschlagen. Mit einem Enzymextrakt aus der Mutante läßt sich Chorismsäure (1) in Gegenwart von Glutamin in (2) umwandeln.



Aus der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* und dem Pilz *Cla-viceps paspali* konnten allosterische Enzyme der mehrfach verzweigten Biosynthesekette der aromatischen Aminosäuren angereichert werden. Chorismat-Mutase aus *C. paspali*, die (1) in Prephensäure (3) umlagert, wird durch Phenylalanin und Tyrosin gehemmt und durch Tryptophan aktiviert. Dieser Aktivierungseffekt läßt sich zur Affinitätschromatographie des Enzyms nutzen. Sepharose wurde mit Bromcyan aktiviert und mit Tryptophan umgesetzt. An diesem Träger wird die Chorismat-Mutase adsorbiert. Das Enzym wird mit Tryptophan eluiert.



Die Aktivierung der Chorismat-Mutase durch Tryptophan kann zu einer empfindlichen Bestimmung dieser Aminosäure verwendet werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß auch Homologe und Analoge des Tryptophans aktivierend wirken.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen, am 11. März 1970 in Wuppertal] [VB 236]

[*] Prof. Dr. F. Lingens

Institut für Mikrobiologie und Molekulärbiologie
der Universität Hohenheim (Landwirtschaftliche
Hochschule)
7 Stuttgart-Hohenheim, Kirchnerstraße 30