

scharfes Dublett. Diese Erscheinung lässt sich mit den berechneten relativen Energien der möglichen Konformationen des Moleküls einfach in Beziehung bringen.

Durch Einführung einer Methylgruppe an C-5 [Verbindung (1c)] wird das Verhältnis der Konformeren, die sich durch ihre Anordnung an N-3 unterscheiden, stark verändert. Eine solche indirekte konformativ Wechselwirkung nennen wir „Getriebe-Effekt“ („gear effect“). Allgemein ist dieser Effekt dann beteiligt, wenn das Verhältnis der sich in ihrer Anordnung am Atom „a“ unterscheidenden Konformeren durch die Substituenten am Atom „c“ – über das Atom „b“ hinweg – verändert wird. Dieser neue Effekt dürfte zum Verständnis mancher bis jetzt ungelösten Konformationsprobleme beitragen.

[GDCh-Ortsverband Hamburg, am 11. Juni 1971] [VB 313]

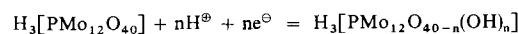
Polarographische Spurenanalyse anorganischer Stoffe in nichtwässrigen Lösungsmitteln (Beispiel: Phosphor und Silicium)

Von Friedel Pottkamp und Fritz Umland (Vortr.)^{*}

Phosphor und Silicium lassen sich in Form der Dodekamolybdatosäuren (kurz PMo und SiMo) mit Butylacetat selektiv extrahieren^[1]. Die Säuren sind nach Zugabe von äthanolischem LiCl-Lösung als Grundelektrolyt in der organischen Phase polarographisch aktiv. Man erhält im ppm-Bereich (ca. 10^{-4} mol/l) zwei Dreiergruppen polarographischer Wellen, die mit der Wechselstrompolarographie (AC-rapid) am besten aufgelöst werden; Lage in V gegen die Ag/AgCl-Elektrode in 1 N äthanolischer LiCl-Lösung: 1. –0.14, 2. –0.46, 3. –0.65, 4. –1.29, 5. –1.50, 6. –1.85.

Die Wechselstrom-Signale Nr. 1 und 2 entsprechen den auch in wässriger Lösung auftretenden H^+ -abhängigen

Wellen und können durch folgenden Reduktionsvorgang wiedergegeben werden:



mit $n=2$ und $n=4$. Die beiden isomeren Formen der Dodekamolybdatokieselsäure unterscheiden sich beträchtlich in der Lage des Signals 1: α -SiMo: –0.13 V, β -SiMo: –0.30 V.

Der dem Signal 3 zugrundeliegende Elektrodenvorgang ist noch ungeklärt; mit Sicherheit handelt es sich nicht um die Reduktion einer Isopolymolybdänsäure, die die PMo-Signale in wässriger Lösung begleitet.

Bei der stärker negativen Dreiergruppe der Signale liegt bei hoher LiCl-Konzentration (ca. 4 mol/l) eine diffusionskontrollierte Welle (Signal Nr. 5) vor, die von zwei adsorptionskontrollierten Wellen flankiert wird. Diese verschwinden mit abnehmender LiCl- und zunehmender H^+ -Konzentration. Signal Nr. 5 geht mit abnehmender LiCl-Konzentration in einen kinetisch kontrollierten Grenzstrom über. Im Falle der PMo handelt es sich um eine katalytische H^+ -Reduktion, die genaue P-Bestimmungen im ppb-Bereich ($3\sigma = 2 \cdot 10^{-11}$ mol/ml) erlaubt.

Die katalytische H^+ -Entladung bei einem wesentlich positiveren Potential als die Entladung starker Säuren ähnelt der von Nürnberg^[2] beschriebenen, durch organische Ammonium-Ionen katalysierten H^+ -Entladung.

Zum Unterschied von den Ammonium-Depolarisatoren ist aber die durch PMo katalysierte H^+ -Reduktion nicht nur vom K_s -Wert, sondern auch noch von anderen Eigenschaften der Säure abhängig. So wird die katalytische Welle wohl mit PMo + Essigsäure, aber nicht mit PMo + Chloressigsäuren erhalten.

Als Depolarisator muß deshalb ein als Oxonium-Ion vorliegendes komplexes Assoziat oder Solvat aus (reduzierter) PMo und Essigsäure angenommen werden.

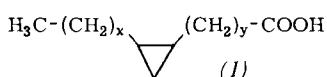
[GDCh-Ortsverband Bonn, am 22. Juni 1971] [VB 317]

[1] F. Umland u. G. Wünsch, Z. Anal. Chem. 225, 362 (1967).

[2] H. W. Nürnberg u. M. v. Stackelberg, J. Electroanal. Chem. 2, 350 (1961), (dort Zusammenfassung).

RUNDSCHEAUF

Über die Biosynthese von Cyclopropanringen berichtet zusammenfassend J. H. Law. Man kennt inzwischen u. a. natürlich vorkommende Fettsäuren (1), Aminosäuren, Terpene und Sterine mit Cyclopropanringen. Die CH_2 -Einheit, die mit einer $C=C$ -Doppelbindung den dreigliedrigen Ring schließt, stammt aus S-Adenosylmethionin.



Cyclopropan-Synthetase aus *Clostridium butyricum* katalysiert die Biosynthese von Fettsäuren mit Cyclopropanringen; als gutes Substrat erwies sich ein Phosphatidyl-

äthanolamin. [Biosynthesis of Cyclopropane Rings. Accounts Chem. Res. 4, 199–203 (1971); 45 Zitate, 2 Tabellen, einige Formeln]

[Rd 401 –E]

Der vergleichenden Pharmakologie der Indolalkaloide und ihrer Derivate, die auf den Blutkreislauf des Gehirns und den Nervengewebsstoffwechsel wirken, ist eine Übersicht von M. Aurousseau gewidmet. Diese Verbindungen sind für die Therapie der ständig zunehmenden Zahl von Schädigungen der Gehirngefäße von erheblicher Bedeutung. Besprochen wurden folgende Verbindungsgruppen: Rau-