

able adsorption, or only a very slight one. For CsCl we also studied the adsorption from a mixture of 88·88% dioxane and 11·12% water (volume percentage). Conductivity measurements showed that CsCl was present here in undisassociated form; the adsorption could be measured, and could be represented at low concentrations by a Langmuir isotherm, or by a Freundlich isotherm with  $n = 0\cdot92$ .

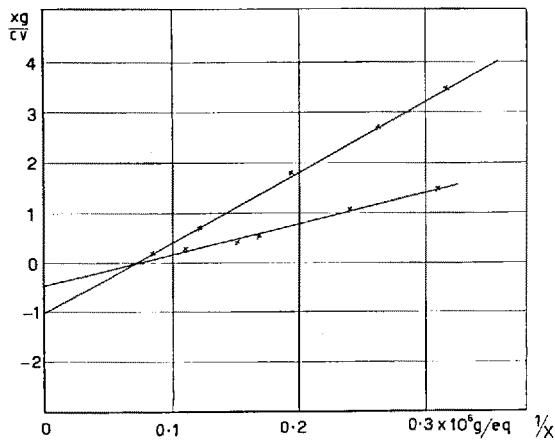


Fig. 1a. —  $gx/cv$  as  $f(1/x)$  for solutions of  $BaCl_2$  and  $Pb(NO_3)_2$ .

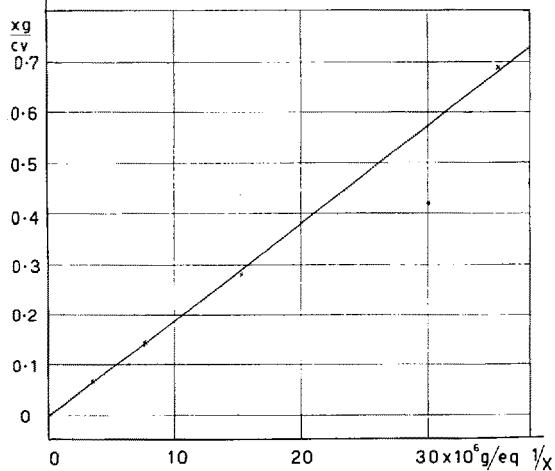


Fig. 1b. —  $gx/cv$  as  $f(1/x)$  for solutions of  $CaCl_2$ .

The authors gladly express their gratitude to the Interuniversitair Instituut voor Kernwetenschappen and to l'Union Minière du Haut Katanga, who by their grants have enabled the authors to perform this research.

A. J. RUTGERS and W. VAN DEN HEUVEL

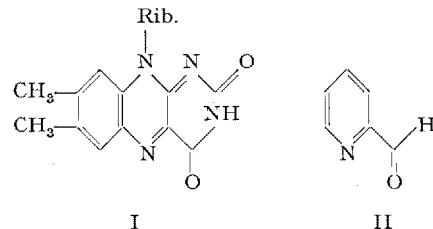
Laboratorium voor Physische Scheikunde der Rijks-universiteit te Gent, September 26, 1957.

#### Résumé

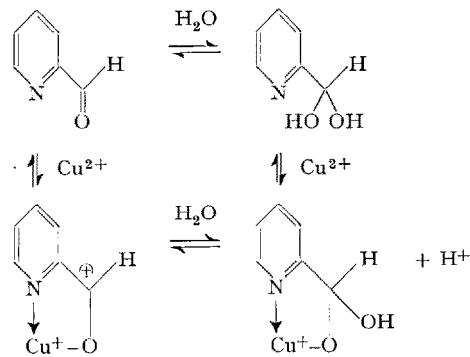
Nous avons étudié l'adsorption d'échange entre des précipités de  $BaSO_4$  et des solutions de  $BaCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  et  $CaCl_2$  à l'aide de «tracers». Nous avons trouvé que l'adsorption peut être représentée par l'équation (1) pour l'adsorption d'échange; la capacité d'adsorption de notre  $BaSO_4$  était égale à  $1,4 \times 10^{-5}$  éq./g. Les grandeurs caractéristiques  $f$ , figurant dans l'équation pour l'adsorption d'échange, avaient les valeurs  $f(Ba) = 1$ ;  $f(Pb) = 0,44$ ;  $f(Ca) = 0,00137$ . Il n'était pas possible de démontrer l'adsorption de  $CsCl$ ,  $NaCl$  ou  $Na_2CrO_4$  de solutions aqueuses.

#### Metallchelate des Picolinaldehyds

Im Rahmen von Untersuchungen über die Chelatbildung von Riboflavin (I) und flavinähnlichen Modellsubstanzen konnten wir feststellen, dass Picolinaldehyd (II)

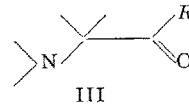


bei der pH-Titration in Gegenwart von  $Cu^{2+}$  schon ab pH 4 Azido-Komplexbildung zeigt, obwohl der freie Ligand selbst über keinen beweglichen Wasserstoff verfügt. Die freigewordenen  $H^+$  müssen demnach dem Milieu entstammen, und wir deuten diese «Pseudo-Azido»-Komplexbildung nach dem folgenden Schema:



Wir konnten ferner bei pH 7–8 einen sehr stabilen, kristallinen hellvioletten Festkörper isolieren, welcher keine Anionen enthält. Picolinaldehyd lässt sich daraus durch Ansäuern unverändert zurückgewinnen. Die Verbrennungsanalyse ergibt die Zusammensetzung  $Cu \cdot (Aldehyde)_2 \cdot (OH)_2$ . Auch der Festkörper lässt sich demnach vom stabilisierten Aldehyd-Hydrat ableiten.

Wir nehmen an, dass allgemein die CO-Funktion zweizähniger Liganden der Form III



durch Schwermetallion polarisiert wird, so dass die Anlagerung nukleophiler Partikel des Milieus (zum Beispiel  $H_2O$ , Alkohole, Amine) stark begünstigt ist. Bei Carboxyl-Gruppen wird so die Ausbildung stabiler «ortho»-Konfigurationen ermöglicht. Ein solcher Mechanismus wird von KLOTZ<sup>1</sup> für die metallkatalysierte Hydrolyse von Peptid-Bindungen vorgeschlagen. Die Ester der Picolinsäure zeigen bei der pH-Titration in Gegenwart von  $Cu^{2+}$  ein analoges Verhalten wie Picolinaldehyd. Es handelt sich hier offenbar um eine besondere Klasse von Komplexbildnern.

Über eine ausführliche Untersuchung der genannten Phänomene soll demnächst berichtet werden.

<sup>1</sup> I. M. KLOTZ, *Symposium on 'The mechanism of enzyme action'* (John Hopkin Press, Baltimore 1954), p. 280.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

P. HEMMERICH, S. FALLAB  
und H. ERLENMEYER

## DISPUTANDUM

## Prephensäure als mögliche biologische Vorstufe von Indolderivaten

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel,  
23. Oktober 1957.

## *Summary*

The reaction between  $\text{Cu}^{2+}$  and picoline-aldehyde, which constitutes a new type of chelation, has been studied.

Bekanntlich werden in Mikroorganismen wie Coli-Bakterien<sup>1</sup> oder Fungi wie Neurospora<sup>2</sup> die Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin über eine alizyklische Dicarbonsäure, die Prephensäure, gebildet, die in saurer Lösung oder enzymatisch sehr schnell in Phenylbrenztraubensäure übergeht.

<sup>1</sup> U. WEISS, C. GILVARG, E. S. MINGIOLI und B. D. DAVIS, Science 119, 774 (1954).

<sup>2</sup> Vgl. R. L. METZENBERG und H. K. MITCHELL, Arch. Biochem. Biophys., **64**, 51 (1956).

