

The space group of MoO_3 is $Pbnm$ (No. 62 of *Int. Tab.* in a different orientation) with the atoms in 4-fold positions $4(c):x, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}$. The atomic parameter values are ⁶:

	x	y
Mo	0.0847	0.0998
O ₁	-0.025	0.935
O ₂	-0.060	0.600
O ₃	0.015	0.230

The intensity distribution in the powder pattern of $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$ is remarkably similar to that of MoO_3 , with the important exception that all reflections with $h+k=2n+1$ are missing. This indicates a C -centering of the lattice, which can be achieved if the four x coordinates above are put equal to zero. The atomic positions are thereby moved to exactly half-way between the glide-planes, and can be described as positions $4(c): 0, y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}; 0, \bar{y}, \frac{1}{2}$; of the space group *Cmcm* (No. 63), which is a super-group to the preceding one. Structure factors based on this structure model with the same y parameters as above were calculated.

It is probable that the intensities of the powder lines of the hydroxide will be seriously modified by orientation effects, as in the case of MoO_3 . It was therefore not possible to obtain very reliable observed $|F|$ -values for the hydroxide from intensity measurements. However, the assumption that these effects have the same influence on the intensities in both cases, produced relatively good agreement between calculated and observed values. The y coordinates of the molybdenum atoms are thus evidently fairly close to the values in MoO_3 . The corresponding oxygen parameters are of course approximate, as they effect the intensities to a much smaller extent. Single crystal studies appear to be necessary if the precise oxygen positions are to be evaluated.

It is clear that the substitution of two OH groups for one O atom per unit cell of MoO_3 causes a transition to a more ideal structure, at least as regards the metal atom arrangements. The same effect has been observed in the tungsten oxide hydroxides studied by Glemser and Naumann ⁷. It is also in accordance with Magnéli's observation on molybdenum and tungsten compounds containing structural elements

of ReO_3 - or perovskite type, that a lower valency for the metal atom favours a less distorted arrangement ⁸.

Acknowledgements. We wish to thank Professor G. Hägg and Professor A. Magnéli for all facilities put at our disposal and for their continued interest in this investigation. The studies form a part of a research program on transition metal oxides and related compounds financially supported by the *Swedish Natural Science Research Council*.

1. Glemser, O. and Lutz, G. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **264** (1951) 17.
2. Glemser, O., Hauschild, U. and Lutz, G. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **269** (1952) 93.
3. Glemser, O. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik.-Kl., Abt. IIa* **1955** 121.
4. Glemser, O., Lutz, G. and Meyer, G. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **285** (1956) 173.
5. Westman, S. and Magnéli, A. *Acta Chem. Scand.* **12** (1958) 363.
6. Andersson, G. and Magnéli, A. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 793.
7. Glemser, O. and Naumann, Ch. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **265** (1951) 288.
8. Magnéli, A. *J. Inorg. & Nuclear Chem.* **2** (1956) 330.

Received June 21, 1961.

Mimosaceen-Aminosäuren. Teil VII *

Isolierung von Willardiin (3-(1-Uracyl)-L-Alanin) aus den Samen von *Acacia millefolia*, *Acacia lemmoni* und *Mimosa asperata*

ROLF GMELIN

Aus dem Laboratorium der Stiftung für Chemische Forschung, Biochemisches Institut, Helsinki, Finnland

In einer früheren Mitteilung wurde die Isolierung von Willardiin, einer neuen pflanzlichen Aminosäure, aus den Samen von *Acacia Willardiana* Rose (*Mimosaceae*)

* Teil VI: R. Gmelin. *Z. Physiol. Chem. Hoppe-Seyler's. In Vorbereitung.*

beschrieben¹. Die für Willardiin vorgeschlagene Struktur ist inzwischen von Kjær *et al.*² durch Synthese bewiesen worden. Eine Synthese von DL-Willardiin wurde kürzlich durch Shaw und Dewar³ beschrieben. Da diese Aminosäure wegen ihrer biogenetischen Verwandtschaft zu Albizziin^{4,5} (L-2-Amino-3-ureidopropionsäure)⁶ und zu L-2,3-Diaminopropionsäure⁵, zwei weiteren Mimosaceen-Aminosäuren, und wegen ihres, für Aminosäuren ungewöhnlichen, Uracil-Rests von gewissem biochemischem Interesse ist, erschien es lohnend, ihre Verbreitung in der Mimosaceen-Familie näher zu untersuchen. Die vorliegende Notiz soll kurz über Ergebnisse entsprechender Untersuchungen berichten.

Für eine papierchromatographische Vorprüfung, bei der die UV-Absorption des Willardiins bei 262 m μ in Verbindung mit dem Ninhydrin-Farbstest von diagnostischem Wert war, standen Samen von etwa 100 verschiedenen Mimosaceen-Arten zur Verfügung. Lediglich bei den Arten *Acacia millefolia* *, *Acacia lemmoni* * und *Mimosa asperata* * waren sichere Anhaltspunkte für das Vorkommen von Willardiin vorhanden. Zur Bestätigung der papierchromatographischen Befunde wurde Willardiin aus den genannten Arten isoliert. Da die Isolierungsmethoden sich an früher beschriebene Methoden anlehnen, seien sie hier nur kurz aufgeführt. Durch Ionenaustausch an Amberlite IR 120 (H-Form) wurden aus den methanolisch-wässrigen Auszügen der Samen zunächst die gesamten Aminosäuren angereichert. In einem bei Hietala⁷ beschriebenen Versuch wurde das Aminosäurengemisch aus *Acacia millefolia* durch kontinuierliche Gegenstromverteilung aufgetrennt. Hierbei wurde eine Albizziin und Willardiin enthaltende Fraktion erhalten. Durch fraktionierte Kristallisation konnte daraus Willardiin abgetrennt werden. Ausbeute etwa 120 mg Willardiin aus 65 g Samen, Fp. 204–205°.

Das Aminosäuren-Gemisch aus *Acacia lemmoni* wurde einer fraktionierten Kristallisation unterworfen wie sie für *Acacia Willardiana* beschrieben worden war. Aus 12 g Samen wurden dabei 18 mg Willardiin gewonnen, Fp. 202–204°.

* Die erhaltenen Samenproben waren ohne Angabe der Autoren-Namen, genaue Standortangaben und Herbarmaterial liegen jedoch vor.

Das Aminosäuren-Gemisch aus *Mimosa asperata* wurde auf einer Zellulose-Säule (4,5 cm \times 24 cm) mit der Oberphase des Lösungsmittelsystems Butanol-Äthanol-Wasser 4:1:3 chromatographisch aufgetrennt. Willardiin erschien in den Fraktionen 62 bis 80 (1 Fraktion = 20 ml). Aus 32 g Samen wurden 54 mg Willardiin erhalten, Fp. 204–205°.

Die Identität dieser drei Präparate mit dem ursprünglichen Willardiin-Präparat aus *Acacia Willardiana* konnte auf Grund ihrer Schmelzpunkte, ihrer identischen UV-Spektren bei pH 1 und pH 12, ihrer identischen IR-Spektren sowie ihres papierchromatographischen Verhaltens in verschiedenen Lösungsmittelsystemen sichergestellt werden.

Willardiin liess sich somit bisher in zwei verschiedenen Triben der Mimosaceen-Familie antreffen: in den *Acacieae* und *Eumimoseae*. In ersteren ist es stets von Albizziin begleitet, das als biogenetische Vorstufe von Willardiin vermutet werden kann. In letzteren wurde L-2,3-Diaminopropionsäure gefunden⁵, das wiederum biogenetisch verwandt mit Albizziin sein dürfte.

Herrn Prof. Dr. A. I. Virtanen danke ich für sein Interesse an diesen Untersuchungen und für die Förderung dieser Arbeit. Herrn P. Garnier, Bouaké, Côte d'Ivoire, und Herrn Dr. Q. Jones, United States Department of Agriculture, New Crops Research, Beltsville, Maryland, danke ich für die freundliche Beschaffung des Pflanzenmaterials, Herrn Prof. Dr. A. Kjær, Kopenhagen, für die Aufnahme der IR-Spektren.

1. Gmelin, R. *Z. Physiol. Chem. Hoppe-Seyler's* **316** (1959) 164.
2. Kjær, A., Knudsen, A. und Olesen Larsen, P. *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1193.
3. Shaw, G. und Dewar, J. H. *Proc. Chem. Soc. (London)* **1961** 216.
4. Gmelin, R., Strauss, G. und Hasenmaier, G. *Z. Naturforsch.* **13 b** (1958) 252.
5. Gmelin, R., Strauss, G. und Hasenmaier, G. *Z. Physiol. Chem. Hoppe-Seyler's* **314** (1959) 28.
6. Kjær, A., Olesen Larsen, P. und Gmelin, R. *Experientia* **15** (1959) 253.
7. Hietala, P. *Ann. Acad. Sci. Fennicae Å II*, **100** (1960).

Eingegangen am 1. August 1961.