

durch Luftfeuchtigkeit von Fall zu Fall verschieden schnell zerstört. Beim thermischen Abbau erhält man definierte Produkte mit geringerem Dimethylsulfoxid-Gehalt, z. B. $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$.

5.3. Leitfähigkeitsmessungen

An eine für die Leitfähigkeitsmessungen zu konstruierende Apparatur waren folgende Anforderungen zu stellen:

- Ausschluß von Luftfeuchtigkeit
- Inertgas-Atmosphäre
- variable, definierte Meßtemperatur
- geeigneter Mischmechanismus
- variable, definierte Elektrolyt-Konzentration.

Die verwendete Apparatur ist in Abb. 10 dargestellt.

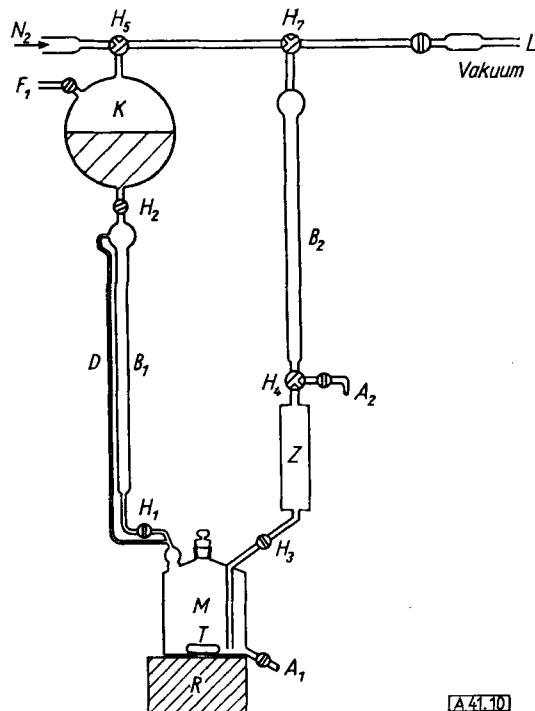


Abb. 10. Leitfähigkeits-Meßapparatur (schematisch)

Eine etwa 200 cm^3 fassende Mischzelle M ist am Kopf mit drei Ansätzen versehen, deren mittlerer mit einem Schliffstopfen ausgerüstet ist und der Eingabe des Elektrolyten dient. Auf dem linken Ansatz trägt die Mischzelle eine graduierte Bürette B₁ mit Druckausgleichsrohr D und dem Hahn H₁. Oberhalb der Bürette hängt der Vorratskolben K, der über die Rohrleitung F₁ mit der Destillationsapparatur verbunden und durch den Hahn H₂ gegen B₁ verschließbar ist.

Der rechte Stutzen der Mischzelle trägt die Meßzelle Z, die durch den Hahn H₃ gegen die Mischzelle abschließbar ist. Diese Meßzelle (Typ LDT der Fa. WTW, Weilheim/Obb.) besitzt ein doppeltes Elektrodensystem mit 1 cm^2 großen, platinierten Platin-Elektro-

den. Der Meßraum ist durch den umgebenden Wassermantel thermostatisierbar. In den Wassermantel ragt ein Präzisionsthermometer.

Auf der Meßzelle befindet sich eine zweite graduierte Bürette B₂, deren Fuß einen Dreiegehahn H₄ und ein Auslaufrohr A₂ trägt. Die Mischzelle ist so konstruiert, daß sie über ein Auslaufrohr A₁ völlig entleert werden kann. Unterhalb der Mischzelle ist ein heizbarer Magnetrührer angebracht, der den Teflon-Rührer T in der Mischzelle bewegt und zur Erwärmung der Elektrolyt-Lösungen herangezogen werden kann.

Die Apparatur ist an die Vakuum-Druckleitung L angeschlossen. Am linken Ende befindet sich eine Druckflasche mit Reinstickstoff sowie eine Trockenvorrichtung, am rechten die Vakuumpumpe, die ebenfalls durch ein Trockensystem gegen die Meßapparatur abgesichert ist. Beide Seiten sind außerdem durch die Hähne H₅ und H₇ gegen die Apparatur abschließbar. Mit Hilfe der Vakuum-Druckleitung kann in jedem Teil der Apparatur jeder erforderliche Über- oder Unterdruck hergestellt werden.

Alle Teile sind starr verblasen, an einigen Stellen sind Teflon-Manschetten eingesetzt. Hähne, die mit dem Lösungsmittel in Berührung kommen, sind mit Teflon-Küken ausgestattet.

Als Anzeigegerät für die Leitfähigkeitsmessungen diente eine Widerstandsmeßbrücke der Fa. WTW, Weilheim/Obb., mit einer Frequenz von 400 Hz und magischem Auge. Die Temperaturkonstante ($0,05^\circ\text{C}$) wurde mit Hilfe eines Lauda-Thermostaten erreicht.

Zur Messung wird Dimethylsulfoxid aus der Destillationsapparatur nach K unter Stickstoff eingedrückt. Unter Stickstoff-Überdruck wird nun kurz der Schliffstopfen der Mischzelle entfernt und der abgewogene getrocknete Elektrolyt eingegeben. Der Stopfen wird wieder aufgesetzt, wobei wesentlicher Überdruck durch ein Überdruckventil, das sich in der Stickstoff-Leitung befindet, verminder wird. Zunächst wird durch geeignete Hahnstellungen Lösungsmittel aus K in die Bürette B₁ gefüllt. Mit Hilfe der geeichten Bürette kann man jede gewünschte Konzentration in der Mischzelle herstellen.

Nach homogener Lösung wird nun bei laufender Pumpe die Lösung in die Meßzelle gesogen und nach einiger Zeit, wenn Wärmetaustausch mit der Thermostatenflüssigkeit eingetreten ist, die Leitfähigkeit gemessen. Nach der Messung wird die Lösung wieder in die Mischzelle überführt und dort nach Bedarf weiter verdünnt. Ist das Fassungsvermögen der Mischzelle erreicht, kann man über die Bürette B₂ und das Auslaufrohr A₂ beliebige, aber definierte Mengen Lösung aus dem System entfernen und so weitere Verdünnungen ermöglichen. Damit benötigt man nur eine einzige Einwaage für eine ganze Meßreihe.

Für die Messungen wurde KCl p. a. (Merck) ohne weitere Vorbehandlung zwei Tage bei 150°C und sodann zwei Tage im Vakuumexsiccator über P_4O_{10} getrocknet. Kaliumpikrat wurde aus methanolischer Lösung des Hydroxydes (Fluka) und analysenreiner Pikrinsäure mit Wasser ausgefällt, dreimal aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet. Tetra-butylammonium-pikrat wurde analog aus methanolischen Lösungen des Jodids (Fluka) und Pikrinsäure mit Wasser gefällt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol wurde im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet.

Der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling, danken wir für großzügige materielle Förderung der Untersuchungen.

Ein eingegangen am 21. Dezember 1959 [A 41]

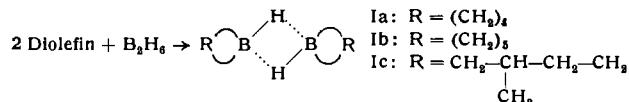
Zuschriften

Cyclische Alkyldiborane

Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

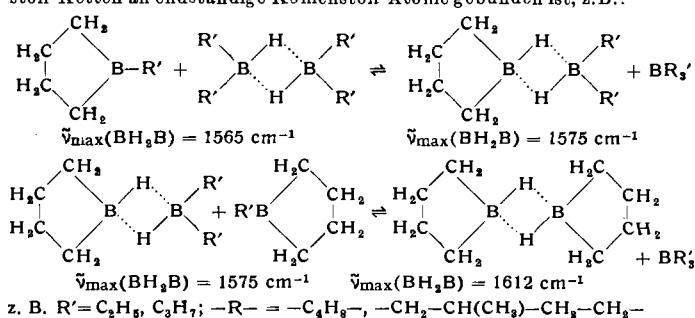
Cyclische Alkyldiborane (Bis-boracyclane, I) mit an prim. Kohlenstoff-Atomen gebundenem Bor können aus Borwasserstoff-Verbindungen (z. B. Diboran bei Raumtemp., N-Trialkyl-borazanen bei $> 100^\circ\text{C}$) und Diolefinen dargestellt werden¹⁾, z. B.



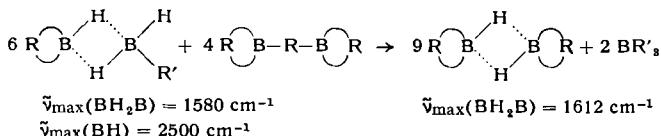
Wegen der Ringstrukturen ist die Brückenbindung zwischen den Bor-Atomen besonders fest. Im Gegensatz zu Alkyldiboranen mit offenkettigen Alkyl-Resten^{2,3)} sind z. B. Bis-boracycloptane bei Raumtemperatur vollständig dimer. Die farblosen, an der Luft nicht rauchenden Flüssigkeiten lassen sich unter verminderter Druck ohne Dissoziation destillieren (Ic: $K_{\text{p}} 12$ 95 °C).

Cyclische Alkyldiborane erhält man auch aus cyclischen Bor-trialkylen und Borwasserstoff-Verbindungen. Mischt man z. B. ein

B-Alkyl-boracyclan oder ein Bis-(boracyclyl)-alkan, $\text{R}-\text{C}(\text{B}-\text{R}-\text{B}-\text{R})-\text{C}(\text{R})-$ mit einem offenkettigen Alkyldiboran oder Diboran, so bilden sich infolge Austauschs der Alkyl- und Hydrid-Gruppen⁴⁾ bereits bei Raumtemperatur unter Einstellung von Gleichgewichten spontan die stabileren mono- und bicyclischen Alkyldiborane, wobei das Bor-Atom bei vier und fünf C-Atome enthaltenden Kohlenwasserstoff-Ketten an endständige Kohlenstoff-Atome gebunden ist, z. B.:

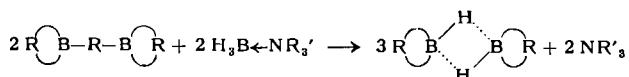


Durch Erwärmen auf etwa 100 °C kann man monocyclische Alkyldiborane in Gegenwart von cyclischen Boralkylen in bicyclische Alkyldiborane umwandeln, z. B.:

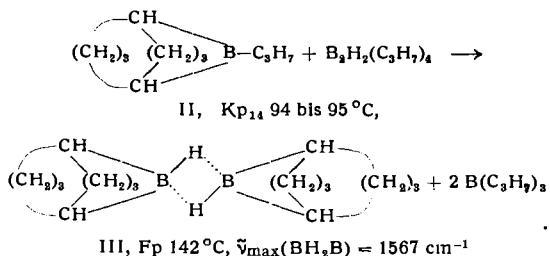


Während die Alkoholyse der B—H-Bindungen in monocyclischen Alkyldiborane bei etwa 70 bis 80 °C unter H₂-Abspaltung quantitativ ist, werden die beschriebenen bicyclischen Alkyldiborane infolge Reaktionshemmung durch Assoziation erst über 100 °C angegriffen. Auch mit Alkenen oder Alkinen reagieren sämtliche B—H-Bindungen dieser Stoffe erst oberhalb 70 bzw. 100 °C. Freie Hydridwasserstoffe verhalten sich dabei nicht anders als die B—H-Bindungen der Brücke, da nur die nichtassoziierten, monomeren Alkylborhydride (mit dreibindigem Bor) reaktionsfähig sind.

Bicyclische Alkyldiborane lassen sich ferner sehr gut aus N-Trialkyl-borazanen und Bis-(boracycyl)-alkanen darstellen. Das entstehende Amin kann leicht abgetrennt werden.



Bei längerketigen Kohlenwasserstoff-Resten—R—können auch sieben- und höhergliedrige Ringsysteme entstehen. Sie lagern sich thermisch in sechsgliedrige Bor-Heterocyclen um, wobei die Bor-Atome dann an sekundäre C-Atome gebunden sind. Derartige Verbindungen unterscheiden sich (wie Tetra-isopropylboran) von den Alkyldiborane mit prim. C-Atomen am Bor: Hydrolyse der B—H-Bindungen des Tetra-isopropylborans verläuft zwar wie beim Tetra-n-propylboran bei Raumtemperatur quantitativ, doch ist infolge sterischer Einflüsse die Zersetzungsgeschwindigkeit wesentlich kleiner. Die IR-Absorptionsbande für die —BH₂B—Gruppierung des Tetra-isopropylborans liegt bei 1520 cm⁻¹ und verschiebt sich für die entspr. bicyclischen Alkyldiborane bis 1567 cm⁻¹. Aus der Gleichgewichtsmischung von Tetra-n-propylboran und B-Propyl-cyclooctylen-(1,5)-bor (II) kristallisiert das Bis-[cyclooctylen-(1,5)]-diboran (III) in farblosen, sublimierbaren Prismen aus.



Eingegangen am 18. Juli 1960 [Z 937]

¹⁾ Vgl. R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 [1959]. — ²⁾ H. I. Schlesinger, u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 57, 621 [1935]; 58, 407 [1936]. — ³⁾ P. Binger, Dissert., T. H. Aachen 1960. — ⁴⁾ R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 [1960].

Zur Synthese der K-Vitamine und Ubichinone

Von Dr. W. STOFFEL und Prof. Dr. C. MARTIUS
Laboratorium für Biochemie, Eidgenössische Technische Hochschule,
Zürich

2-Methyl-1,4-naphthochinon wird im Tierkörper in Vitamin K₂₍₂₀₎ umgewandelt^{1,2)}. Isotopenversuche *in vitro* und *in vivo* haben ergeben, daß dabei der Geranyl-geraniol-Rest nach dem Lynenschen Schema³⁾ aus Mevalonsäure aufgebaut wird⁴⁾. Für die Konensation mit dem Chinon(Hydrochinon-)kern muß die einzuführende Seitenkette als Pyrophosphorsäure-ester vorliegen. Dies konnte durch enzymatische Umsetzung von markiertem Methyl-naphthochinon mit dem Pyrophosphorsäure-estern⁵⁾ von Geraniol, Farnesol und Geranyl-geraniol⁶⁾ gezeigt werden. Die Bildung radioaktiv markierter Verbindungen der Vitamin-K₂-Reihe wurde durch Gegenstromverteilung vor und nach Überführung in geeignete Derivate nachgewiesen. Phytol-pyrophosphat reagierte nicht. Das beteiligte Enzymsystem ist in der Mitochondrien-Faktion enthalten. Es findet sich in der Leber und im Herzmuskel⁷⁾. Analoge Umsetzungen gelangen mit dem markierten Grundkörper der Ubichinon-Reihe (2,3-Dimethoxy-5-methylbenzochi-

non). So konnten die Ubichinone 10-C, 15-C, 20-C und 45-C enzymatisch aufgebaut werden. Die Reaktion verläuft hier mit wesentlich besserer Ausbeute (ca. 20 %) als im Falle des Vitamin K. Bei diesem geben nur Enzympräparate aus Organen vitamin-K-frei ernährter Tiere nachweisbare Mengen K-Vitamin. Die Frage, ob 2-Methylnaphthochinon und 2,3-Dimethoxy-5-methylbenzochinon vom gleichen Enzymsystem in Stellung 3 alkyliert werden, muß noch offen gelassen werden.

Eingegangen am 18. Juli 1960 [Z 939]

¹⁾ C. Martius, Biochem. Z. 327, 407 [1956]. — ²⁾ C. Martius u. H. O. Esser, ebenda 331, 1 [1958]. — ³⁾ F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Eggerer, U. Henning u. E. M. Möslin, Angew. Chem. 71, 657 [1959]. — ⁴⁾ C. Martius u. K. Scherrer, unveröffentl. — ⁵⁾ F. Cramer u. W. Böhm, Angew. Chem. 71, 775 [1959]. — ⁶⁾ L. Ruzicka u. G. Firmerich, Helv. chim. Acta 22, 392 [1939]. — ⁷⁾ Unveröffentl. Versuche mit H.-G. Schiefer.

Enzymatische Polynucleotid-Synthese mit Bakterien-Rohextrakten

Von Prof. Dr. F. CRAMER und Dr. K. RANDERATH
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Die Polynucleotid-Phosphorylase aus *Azotobacter vinelandii*¹⁾ und anderen Bakterien kann nach Ochoa und Mitarb.²⁾ zur Netto-Synthese von Polynucleotiden erst in höher gereinigtem Zustande benutzt werden, da die Begleitenzyme (Nucleaseen, Nucleotidasen, Adenylat-Kinase usw.) durch konkurrierende Abbaureaktionen den Aufbau von Oligo- und Polynucleotiden verhindern. Gibt man *Azotobacter*-Rohextrakt in Gegenwart von Mg²⁺ zu einer ADP-Lösung (0,1 ml Rohextrakt*) entspr. 1 mg Protein; 2,5 μMol ADP; 2,5 μMol MgCl₂; 0,1 mMol Tris-Puffer pH = 8,1; Endvolumen 0,5 ml; 30 °C), so beobachtet man papierchromatographisch³⁾ einen raschen Abbau der Nucleosidpolyphosphate. Polynucleotidsynthese findet nicht statt, auch wenn man dem Ansatz kein MgCl₂ zusetzt.

Wir fanden, daß Rohextrakt von *A. vinelandii* durch langdauernde Dialyse gegen dest. Wasser die Fähigkeit gewinnt, die Polynucleotidsynthese zu katalysieren (Ansatz wie oben, kein MgCl₂). Die unter diesen Bedingungen auftretende erhebliche Verzögerung des Nucleotidabbaus läßt sich durch Zugabe von ATP verstärken (dialysierter Extrakt entspr. 10 mg Protein; 25 μMol ADP; 25 μMol ATP; 1 mMol Tris-Puffer pH = 8,1; Endvolumen 5 ml; 12 h; 30 °C). Man erhält 71,5 % Poly-AMP⁴⁾, bezogen auf eingesetztes ADP. Der alkalische Abbau des Polynucleotids liefert ein Gemisch von 2'- und 3'-AMP. Gibt man dem Ansatz Mg²⁺ im Molverhältnis Mg²⁺:ADP:ATP = 1:1:1 hinzu, dann wird Nucleotid so rasch abgebaut, daß keine Polynucleotidsynthese feststellbar ist. Es scheint für das Zustandekommen einer Netto-Polynucleotidsynthese zu genügen, wenn man die Mg²⁺-Konzentration des Rohextraktes durch bloße Verdünnung herabsetzt (0,1 ml Rohextrakt, auf einen Proteingehalt von 3 bzw. 6 mg Protein/ml verdünnt; 5 μMol ADP; 0,1 mMol Tris-Puffer pH = 8,1; Endvolumen 0,5 ml; kein Magnesiumzusatz). Die im verdünnten Extrakt noch vorhandene, geringe Mg²⁺-Konzentration reicht zur Aktivierung der Polynucleotid-Phosphorylase aus, während der konkurrierende Nucleotidabbau weitgehend unterdrückt wird. — Die Methode kann zum Nachweis nucleinsäure-synthetisierender Enzyme verwendet werden, dürfte aber auch präparativ von Interesse sein.

Eingegangen am 20. Juli 1960 [Z 935]

¹⁾ Wir danken Dipl.-Chem. R. Klett für die Bereitung des Extraktes. — ²⁾ M. Grunberg-Manago, P. J. Ortiz u. S. Ochoa, Biochim. biophysica Acta 20, 269 [1956]. — ³⁾ D. O. Brummond, M. Staehelin u. S. Ochoa, J. biol. Chemistry 225, 835 [1957]. — ⁴⁾ Lösungsmittel: Isopropanol-1 % (NH₄)₂SO₄ 2:1, Papier: Ederol 202 in 1 % (NH₄)₂S₄ getränkt. N. Anand, R. M. Clark, R. H. Hall u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1952, 3665. — ⁵⁾ Extinktionskoeffizienten für Poly-AMP; R. C. Warner, J. biol. Chemistry 229, 711 [1957].

Aktivierung der Pyrophosphat-Bindung mit Trichloracetonitril

Von Prof. Dr. F. CRAMER und Dr. H.-J. BALDAUF
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Die sehr stabilen P¹,P²-Diesterypyrophosphate I werden in Gegenwart von Trichloracetonitril II reaktionsfähig und sind dann Phosphorylierungsmittel. Aus I, II und Alkoholen bilden sich bei 50 °C Diesterymonophosphate V. Z. B. erhalten wir aus Diphenylpyrophosphat (I, R = C₆H₅) mit II und dem entsprechenden Alkohol in quantitativer Ausbeute folgende Diester: Phenylmethylphosphat (R_P^{*} = 0,60), Phenylisopropylphosphat (R_P = 0,71), Phenyl-[α-phenyläthyl]-phosphat (R_P = 0,76). Die Reaktion