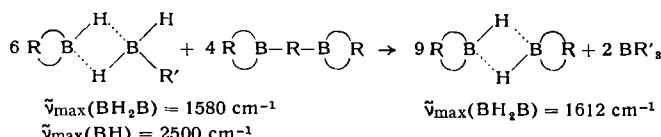
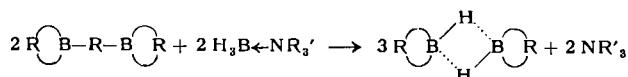


Durch Erwärmen auf etwa 100 °C kann man monocyclische Alkyldiborane in Gegenwart von cyclischen Boralkylen in bicyclische Alkyldiborane umwandeln, z. B.:

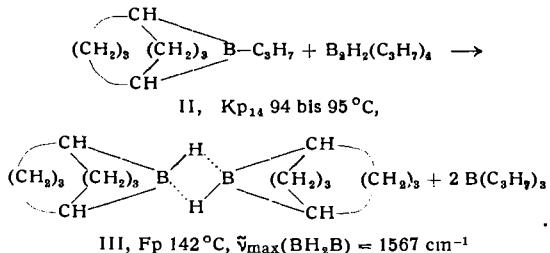


Während die Alkoholyse der B—H-Bindungen in monocyclischen Alkyldiborane bei etwa 70 bis 80 °C unter H_2 -Abspaltung quantitativ ist, werden die beschriebenen bicyclischen Alkyldiborane infolge Reaktionshemmung durch Assoziation erst über 100 °C angegriffen. Auch mit Alkenen oder Alkinen reagieren sämtliche 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 längerkettigen 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 $-\text{BH}_2\text{B}-$ -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-cyclooctenyl-(1,5)-bor (II) kristallisiert das Bis-[cyclooctenyl-(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. Firmenich, 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. RÄNDERATH
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 Zustand benutzt werden, da die Begleitenzyme (Nucleasen, Nucleotidasen, Adenylat-Kinase usw.) durch konkurrierende Abbaureaktionen den Aufbau von Oligo- und Polynucleotiden verhindern. Gibt man *Azotobacter*-Rohextrakt in Gegenwart von Mg^{2+} zu einer ADP-Lösung (0,1 ml Rohextrakt*) entspr. 1 mg Protein; 2,5 μMol ADP; 2,5 μMol MgCl_2 ; 0,1 mMol Tris-Puffer $\text{pH} = 8,1$; 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 MgCl_2 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 MgCl_2). 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 $\text{pH} = 8,1$; 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 Mg^{2+} im Molverhältnis $\text{Mg}^{2+}:\text{ADP} = 1:1:1$ 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 Mg^{2+} -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 $\text{pH} = 8,1$; Endvolumen 0,5 ml; kein Magnesiumzusatz). Die im verdünnten Extrakt noch vorhandene, geringe Mg^{2+} -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 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2:1, Papier: Ederol 202 in 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$ 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 P₁P₂-Diesterpyrophosphate I werden in Gegenwart von Trichloracetonitril II reaktionsfähig und sind dann Phosphorylierungsmittel. Aus I, II und Alkoholen bilden sich bei 50 °C Diestermonophosphate V. Z. B. erhalten wir aus Diphenylpyrophosphat (I, R = C₆H₅) mit II und dem entsprechenden Alkoholen in quantitativer Ausbeute folgende Diester: Phenylmethylphosphat (R_P¹) = 0,60, Phenylisopropylphosphat (R_P² = 0,71), Phenyl-[α -phenyläthyl]-phosphat (R_P³ = 0,76). Die Reaktion