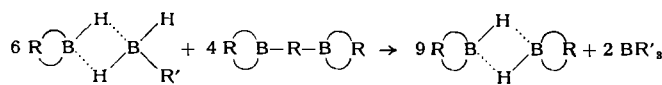


Durch Erwärmen auf etwa 100 °C kann man monocyclische Alkyldiborane in Gegenwart von cyclischen Boralkylen in bicyclische Alkyldiborane umwandeln, z. B.:

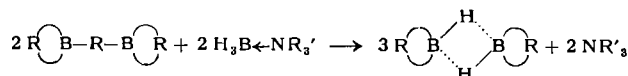


$$\tilde{\nu}_{\max}(\text{BH}_2\text{B}) = 1580 \text{ cm}^{-1} \\ \tilde{\nu}_{\max}(\text{BH}) = 2500 \text{ cm}^{-1}$$

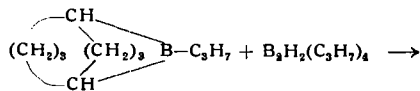
$$\tilde{\nu}_{\max}(\text{BH}_2\text{B}) = 1612 \text{ cm}^{-1}$$

Während die Alkoholyse der B—H-Bindungen in monocyclischen Alkyldiboranen bei etwa 70 bis 80 °C unter H<sub>2</sub>-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.

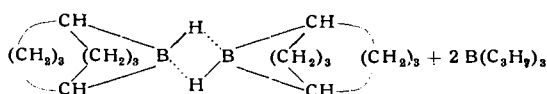
Bicyclische Alkyldiborane lassen sich ferner sehr gut aus N-Trialkylborazanen und Bis-(boracyclyl)-alkanen darstellen. Das entstehende Amin kann leicht abgetrennt werden.



Bei länger-kettigen 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-isopropyldiboran) von den Alkyldiboranen mit prim. C-Atomen am Bor: Hydrolyse der B—H-Bindungen des Tetra-isopropyldiborans verläuft zwar wie beim Tetra-n-propyldiboran bei Raumtemperatur quantitativ, doch ist infolge sterischer Einflüsse die Zersetzungsgeschwindigkeit wesentlich kleiner. Die IR-Absorptionsbande für die —BH<sub>2</sub>B—-Gruppierung des Tetra-isopropyldiborans liegt bei 1520 cm<sup>-1</sup> und verschiebt sich für die entspr. bicyclischen Alkyldiborane bis 1567 cm<sup>-1</sup>. Aus der Gleichgewichtsmischung von Tetra-n-propyldiboran und B-Propyl-cyclooctylen-(1.5)-bor (II) kristallisiert das Bis-[cyclooctylen-(1.5)]-diboran (III) in farblosen, sublimierbaren Prismen aus.



II, Kp<sub>14</sub> 94 bis 95 °C,



III, Fp 142 °C,  $\tilde{\nu}_{\max}(\text{BH}_2\text{B}) = 1567 \text{ cm}^{-1}$

Eingegangen am 18. Juli 1960 [Z 937]

<sup>1)</sup> Vgl. R. Köster, Angew. Chem. 71, 520 [1959]. — <sup>2)</sup> H. I. Schlesinger, u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 57, 621 [1935]; 58, 407 [1936]. — <sup>3)</sup> P. Binger, Dissert., T. H. Aachen 1960. — <sup>4)</sup> 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 K<sub>2</sub>(<sub>20C</sub>) umgewandelt<sup>1,2)</sup>. Isotopenversuche in vitro und in vivo haben ergeben, daß dabei der Geranyl-geraniol-Rest nach dem Lynen-Schema<sup>3)</sup> aus Mevalonsäure aufgebaut wird<sup>4)</sup>. Für die Kondensation mit dem Chinon(Hydrochinon-)kern muß die einzuführende Seitenkette als Pyrophosphorsäure-ester vorliegen. Dies konnte durch enzymatische Umsetzung von markiertem Methyl-naphthochinon mit den Pyrophosphorsäure-estern<sup>5)</sup> von Geraniol, Farnesol und Geranyl-geraniol<sup>6)</sup> gezeigt werden. Die Bildung radioaktiv markierter Verbindungen der Vitamin-K<sub>2</sub>-Reihe wurde durch Gegenstromverteilung vor und nach Überführung in geeignete Derivate nachgewiesen. Phytol-pyrophosphat reagierte nicht. Das beteiligte Enzymsystem ist in der Mitochondrien-Fraktion enthalten. Es findet sich in der Leber und im Herzmuskel<sup>7)</sup>. 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]

<sup>1)</sup> C. Martius, Biochem. Z. 327, 407 [1956]. — <sup>2)</sup> C. Martius u. H. O. Esser, ebenda 331, 1 [1958]. — <sup>3)</sup> F. Lynen, B. W. Agranoff, H. Egger, U. Henning u. E. M. Möslin, Angew. Chem. 71, 657 [1959]. — <sup>4)</sup> C. Martius u. K. Scherrer, unveröffentl. — <sup>5)</sup> F. Cramer u. W. Böhm, Angew. Chem. 71, 775 [1959]. — <sup>6)</sup> L. Ruzicka u. G. Firmenich, Helv. chim. Acta 22, 392 [1939]. — <sup>7)</sup> 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*<sup>1)</sup> und anderen Bakterien kann nach Ochoa und Mitarb.<sup>2)</sup> zur Netto-Synthese von Polynucleotiden erst in höher gereinigtem Zustande benützt 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<sup>2+</sup> zu einer ADP-Lösung (0,1 ml Rohextrakt\*) entspr. 1 mg Protein; 2,5 µMol ADP; 2,5 µMol MgCl<sub>2</sub>; 0,1 mMol Tris-Puffer p<sub>H</sub> = 8,1; Endvolumen 0,5 ml; 30 °C), so beobachtet man papierchromatographisch<sup>3)</sup> einen raschen Abbau der Nucleosidpolyphosphate. Polynucleotidsynthese findet nicht statt, auch wenn man dem Ansatz kein MgCl<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>). 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 p<sub>H</sub> = 8,1; Endvolumen 5 ml; 12 h; 30 °C). Man erhält 71,5 % Poly-AMP<sup>4)</sup>, bezogen auf eingesetztes ADP. Der alkalische Abbau des Polynucleotids liefert ein Gemisch von 2'- und 3'-AMP. Gibt man dem Ansatz Mg<sup>2+</sup> im Molverhältnis Mg<sup>2+</sup>: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 Mg<sup>2+</sup>-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 p<sub>H</sub> = 8,1; Endvolumen 0,5 ml; kein Magnesiumzusatz). Die im verdünnten Extrakt noch vorhandene, geringe Mg<sup>2+</sup>-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]

\*) Wir danken Dipl.-Chem. R. Klett für die Bereitung des Extraktes. — <sup>1)</sup> M. Grunberg-Manago, P. J. Ortiz u. S. Ochoa, Biochim. biophysica Acta 20, 269 [1956]. — <sup>2)</sup> D. O. Brummond, M. Staehelin u. S. Ochoa, J. biol. Chemistry 225, 835 [1957]. — <sup>3)</sup> Lösungsmittel: Isopropanol-1 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2:1, Papier: Ederol 202 in 1 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub> getränkt. N. Anand, R. M. Clark, R. H. Hall u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1952, 3665. — <sup>4)</sup> 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 P<sup>4</sup>,P<sup>3</sup>-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 = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit II und den entsprechenden Alkoholen in quantitativer Ausbeute folgende Diester: Phenylmethylphosphat (R<sub>F</sub><sup>\*</sup> = 0,60), Phenylisopropylphosphat (R<sub>F</sub><sup>\*</sup> = 0,71), Phenyl- $\alpha$ -phenyläthylphosphat (R<sub>F</sub><sup>\*</sup> = 0,76). Die Reaktion