

steuert die Synthese des Repressors. Geeignete Galaktoside (Induktoren) vermögen die Repression der  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und A-Aktivität aufzuheben und daher die Enzymsynthese zu induzieren. Durch Strukturveränderung können die Induktoren inaktiviert oder sogar in sehr wirksame Hemmstoffe der Induktion umgewandelt werden.

3. (gemeinsam mit H. V. Rickenberg und B. Müller-Hill). Jedes Produkt eines Gens des lac-Abschnittes hat seine eigene Spezifität für Galaktoside verschiedener chemischer Konstitution. Alle Spezifitäten sind relativ aber stark voneinander verschieden, d. h. gute Induktoren können beispielsweise keine oder schlechte Substrate der Galaktosidase oder Transacetylase sein. Das Zusammenwirken dieser relativen Spezifitäten führt zu einer außerordentlich hohen Spezifität des lac-Systems, denn nur sehr wenige Verbindungen sind gleichzeitig Substrate für alle Aktivitäten.

4. (mit H. Sund, K. Weber, B. Müller-Hill, Ch. Streffer und R. Weil). Das bisher am eingehendsten untersuchte Produkt des lac-Abschnittes des Coli-Chromosoms ist die  $\beta$ -Galaktosidase (Molekulargewicht: 520000). Sie läßt sich mit verschiedenen Methoden in 4 große Untereinheiten (Mol.-Gew. 130000) spalten. Behandlung mit Perameisensäure gibt 12 kleine Untereinheiten (Mol.-Gew. 43000). Die Schwefelbilanz zeigt das Vorhandensein von 84–88 halben Cystin-Resten, von denen sich im denaturierten Zustand 46–48 als freie SH-Gruppen bestimmen lassen. Zwölf freie SH-Gruppen können pro Molekül Galaktosidase alkylert oder mercuriert werden, ohne daß die Aktivität abnimmt. Die weitere Substitution von 6–8 SH-Gruppen führt zur völligen Inaktivierung.

5. (mit P. Schädel, E. Schillinger und W. Hengstenberg). Die Spezifität der  $\beta$ -Galaktosidase ist weitgehend bekannt. Sowohl die Struktur des Aglykons als auch die des Glykons entscheiden die Substratqualität. Der  $\beta$ -verknüpfte Galaktosidrest ist die bisher optimale Glykonstruktur. Substitution an einer der Hydroxylgruppen, Ersatz einer OH-Gruppe durch H oder Epimerisierung setzen die Spaltbarkeit erheblich herab. Beim Aglykon zeigt sich ein starker elektronischer Einfluß auf die Spaltbarkeit: Nitrophenyl ist besser als Phenyl und dieses besser als Alkyl. Ersatz des glykosidischen Sauerstoffs durch Schwefel reduziert die Spaltbarkeit so, daß Thiogalaktoside mit ungünstigem Aglykon praktisch nicht gespalten werden. Nitrophenyl-thiogalaktosid wird eben noch gespalten. Weitere Nitrogruppen erhöhen die Spaltbarkeit erheblich. 2,4,6-Trinitrophenyl- $\beta$ -D-thiogalaktosid ist nach o-Nitrophenyl-galaktosid das zweitbeste Substrat. Es wird bei pH = 7,6 nicht-enzymatisch langsam zu Pikrinsäure und Thiogalaktose hydrolysiert, während die enzymatische Spaltung beim gleichen pH nur Galaktose und Thiopikrinsäure liefert. Die enzymatische Spaltung verläuft also in der für eine protonenkatalysierte Reaktion erwarteten Weise.

6. (mit G. Kurz). Durch die streng konfigurationsspezifische enzymatische Oxydation der freigesetzten Galaktose mit DPN und Galaktose-Dehydrogenase (*Ps. saccharophila*) läßt sich nachweisen, daß das unmittelbare Produkt der enzymatischen Hydrolyse des Milchzuckers  $\beta$ -Galaktose ist.

7. (mit K. Herrmann). Bei der biochemischen Verwertung der Lactose folgt der Hydrolyse die Phosphorylierung durch Galaktokinase zu  $\alpha$ -Galaktose-1-phosphat. Das Substrat dieses Enzyms ist die  $\alpha$ -Galaktose. Bei der Prüfung der Frage, ob bei der Galaktoseverwertung die Geschwindigkeit der Mutarotation ebenfalls enzymatisch reguliert werden kann, wurde in Colibakterien eine hohe Aktivität an Aldose-1-epimerase (A-1-E) entdeckt. Das Enzym begleitet  $\beta$ -Galaktosidase bei der Reinigung bis zu hohen Reinheitsgraden und kann durch Umkristallisation abgetrennt werden.

8. (mit G. Seeler und K. Herrmann). Bestimmungen der Aktivität von A-1-E in verschiedenen *E. coli*-Mutanten [2] ( $i^-z^+y^+$ ;  $i^-z^+y^-$ ;  $i^+z^+y^+$  mit und ohne Thiomethylgalaktosid als Induktor des lac-Abschnittes) zeigen, daß das Enzym nicht im lac-Abschnitt des *E. coli*-Chromosoms und vermutlich auch nicht im gal-Abschnitt determiniert wird. [VB 800]

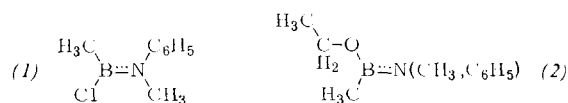
[2] Zur Nomenklatur siehe: P. Starlinger, Angew. Chem. 75, 71 (1963).

## Struktur und Eigenschaften phenylierter Aminoborane [1, 2]

H. J. Becher, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 5. Februar 1964

Aus den Dipolmomenten symmetrisch substituierter Aminoborane des Typs  $R_2BNR'_2$  ( $R = CH_3$  oder  $Cl$ ,  $R' = CH_3$  oder  $C_6H_5$ ) können Inkremente abgeleitet werden, mit denen sich die Meßergebnisse an unsymmetrisch substituierten Derivaten vom Typ  $R_2BN(CH_3, C_6H_5)$  sehr gut erklären lassen. Für beide Rotationsisomeren [3] des  $(Cl, CH_3)BN(CH_3, C_6H_5)$  wurde das Dipolmoment berechnet und mit dem gemessenen verglichen. Bei Raumtemperatur ist die Form (1) begünstigt.



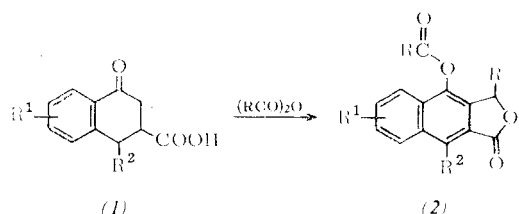
Aus den beobachteten Abschirmeffekten im  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $(CH_3)_2BN(CH_3, C_6H_5)$  und  $(CH_3, C_6H_5)BN(CH_3)_2$  wurde der Verdrehungswinkel der Phenylringe gegen die  $\text{BN}$ -Ebene zu annähernd  $50 \pm 10^\circ$  berechnet.  $(CH_3)_2BN(C_6H_5)_2$  und  $(C_6H_5)_2BN(CH_3)_2$  zeigen eine leichte Vergrößerung dieses Winkels. Beim  $(CH_3, C_2H_5O)BN(CH_3, C_6H_5)$  wurde durch  $^1H$ -NMR-Untersuchung neben der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen cis- und trans-Form die Anordnung (2) als begünstigte Konformation der  $B-OC_2H_5$ -Gruppe erkannt. Die Veränderungen der  $NCH_3$ -Signale bei Ersatz von  $CH_3$  am B-Atom durch  $Cl$  oder  $C_2H_5O$ - zeigen, daß die BN-Bindung dadurch beeinflusst wird. Dies wurde ebenfalls aus den Veränderungen der Schwingungsfrequenzen abgeleitet [2]. [VB 805]

## Neue Synthese von Hydroxyphthaliden

A. Sieglitz, München

GDCh-Ortsverband Berlin, am 10. Februar 1964

1-Oxo-tetralin-3-carbonsäuren (1) reagieren mit Carbonsäureanhydriden zu Acyloxyphthaliden (2)



Die Reaktion wurde mit vielen Derivaten von (1), darunter 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthen-1-carbonsäure [4] und 1-Oxo-4.5-methylen-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-3-carbonsäure [5] durchgeführt und gelingt mit zahlreichen Anhydriden aliphatischer, aromatischer, fettaromatischer und heterocyclischer Carbonsäuren.

[1] H. J. Becher, Angew. Chem. 75, 1107 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 140 (1964).

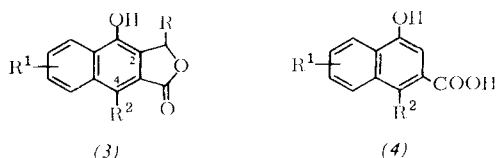
[2] H. J. Becher u. H. Baechle, Advances Chem. Ser. 42, 71, (1964).

[3] T. Totani, H. Watanabe, T. Nakagawa, O. Ohashi u. M. Kubo, Advances Chem. Ser. 42, 108 (1964).

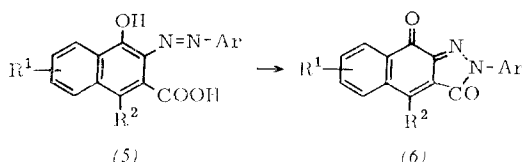
[4] A. Sieglitz, H. Tröster u. P. Böhme, Chem. Ber. 95, 3013 (1962).

[5] A. Sieglitz u. W. Schidlo, Chem. Ber. 96, 1098 (1963).

Unter milden Bedingungen werden die Acyloxyphthalide (2) zu den freien Hydroxyphthaliden (3) verseift. Bei stärkerem Angriff wird der Lactonring geöffnet; es entstehen 1-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäuren (4) und Aldehyde R-CHO [6].



Hydroxyphthalide mit freier 4-Stellung (3),  $R^2 = H$ , kuppeln mit Diazoverbindungen in 4-Stellung. Hydroxyphthalide mit besetzter 4-Stellung ( $R^2 = CH_3, C_6H_5$ ) sowie die aus 3-Oxo-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthren-1-carbonsäure erhaltenen Hydroxyphthalide kuppeln in 2-Stellung unter Abspaltung von Aldehyden R-CHO. Die so erhaltenen, auch aus (4) (bei besetzter 4-Stellung) zugänglichen Azofarbstoffe (5)



spalten leicht Wasser ab zu o-chinoid gebauten Indazolone-Farbstoffen (6). [VB 796]

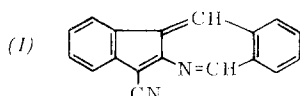
## Polykondensationsreaktionen mit Xylylendicyaniden

W. Funke, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 6. Februar 1964 in Stuttgart

Aus m-Xylylendicyanid und Isophthaldialdehyd wurde Poly- $\alpha$ -cyan-m-xylyliden in äthanolischer Lösung mit Natrium-äthanolat als Katalysator hergestellt [7]. Das schwach gelbliche Polykondensat ist, im Gegensatz zu Poly- $\alpha$ -cyan-p-xylyliden, in Dimethylformamid löslich. Die Molekulargewichte lagen unter 1000. Durch Nachkondensation in Dimethylformamid wurden unlösliche höhermolekulare Polykondensationsprodukte erhalten.

Bei der Kondensation von o-Xylylendicyanid mit Phthaldialdehyd isolierten Fieser und Pechet [8] ein Nebenprodukt, das jetzt als Kondensationsprodukt (1) von intermediär entstehendem 1-Cyan-2-aminoind-1-en und Phthaldialdehyd erkannt werden konnte.



Bei der zu vernetzten Polykondensaten führenden Reaktion zwischen p-Xylylendicyanid und Formaldehyd [9] können bei höherem Formaldehydüberschuß alle Wasserstoffatome der beiden aktivierten Methylengruppen reagieren. Bei der entsprechenden Reaktion von Benzylcyanid mit Formaldehyd wurden die beiden bei extremen Mischungsverhältnissen zu erwartenden Kondensationsprodukte, 1.3-Dihydroxy-2-cyan-2-phenylpropan und 2.4-Diphenylglutarsäuredinitril

[6] H. Schmid, Th. M. Meijer u. A. Ebnöther, Helv. chim. Acta 33, 595 (1950).

[7] Vgl. W. Funke, Angew. Chem. 72, 457 (1960).

[8] L. F. Fieser u. M. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 (1946).

[9] W. Funke, Angew. Chem. 72, 750 (1960).

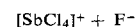
isoliert. Bei diesen Polykondensationsreaktionen, die in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat ablaufen, findet als Nebenreaktion eine Addition von Methanol an die Nitrilgruppen unter Bildung von Imidoestergruppen statt. [VB 794]

## Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Chlor

K. Dehnicke, Stuttgart [1]

Anorganisch-chemisches Kolloquium der TH Aachen, am 18. Februar 1964

Reaktionen mit ClF: SbCl<sub>5</sub> reagiert bei 5°C mit ClF unter Bildung von SbCl<sub>4</sub>F. IR- und Ramanspektren zeigen, daß die Verbindung im geschmolzenen Zustand undissoziiert als trigonale Bipyramide, im festen Zustand ionogen vorliegt [2]:

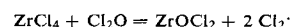


Die Kraftkonstante des  $[SbCl_4]^+$  entspricht der des isoelektronischen SnCl<sub>4</sub>. - AsCl<sub>3</sub> reagiert mit ClF nach



Das Schwingungsspektrum beweist, daß ausschließlich die ionogene Form vorliegt [3]. Die Kraftkonstante des  $[AsCl_4]^+$  liegt etwas höher als die des isoelektronischen GeCl<sub>4</sub>.

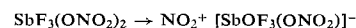
Reaktionen mit Cl<sub>2</sub>O: Oxydchlorid-Synthesen mit Cl<sub>2</sub>O sind bereits bekannt. Jetzt wurde auch ZrOCl<sub>2</sub> bei -15°C in CCl<sub>4</sub> dargestellt:



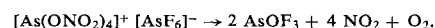
Nach dem IR-Spektrum ist ZrOCl<sub>2</sub> ein Zirkonyltetrachloro-oxozirkonat  $[ZrO]^{2+} [ZrOCl_4]^{2-}$  mit kettenförmigem, über die O-Atome polymerisiertem Anion.

Reaktionen mit ClNO<sub>3</sub>: Nach der Methode von Schmeißer [4] entstehen aus CoCl<sub>2</sub> und MnCl<sub>2</sub> mit Chlornitrat die wasserfreien Nitrate Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\mu = 4,85$  B.M.) und Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\mu = 5,48$  B.M.). Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildet mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ein Solvat, das nach den Spektren und magnetochemischen Eigenschaften ( $\mu = 5,19$  B.M.) ein Nitrosyl-trinitratocobaltat  $NO^+ [Co(ONO_2)_3]^-$  mit der Nitratogruppe als zweizähligen Liganden ist.

Aus den Fluoridchloriden SbCl<sub>4</sub>F und  $[AsCl_4]^+ [AsF_6]^-$  entstehen mit Chlornitrat die komplexen Nitrate  $[Sb(ONO_2)_4]^+ F^-$  und  $[As(ONO_2)_4]^+ [AsF_6]^-$ . SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> ergibt ein unbeständiges SbF<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>NO)<sub>2</sub>, das sich bei 40°C durch Umlagerung stabilisiert:



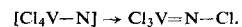
Die thermische Zersetzung der Fluoridnitrate führt zu definierten Oxydfluoriden, z. B.



Reaktionen mit ClN<sub>3</sub>: SbCl<sub>5</sub> reagiert mit Chlorazid unter Bildung von SbCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, das sich unter N<sub>2</sub>- und Cl<sub>2</sub>-Abspaltung in polymeres SbNCl<sub>2</sub> umwandelt. - VCl<sub>4</sub> bildet mit ClN<sub>3</sub> ein unbeständiges Chloridazid VCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, das in Lösungsmitteln spontan N<sub>2</sub> abspaltet:



Das Radikal stabilisiert sich durch Anionotropie zu einem N-Chlor-vanadium-imid:



Die Verbindung ist monomer, leicht sublimierbar und schmilzt bei 132°C. Die V=N-Doppelbindung absorbiert im IR-Spektrum bei 1110 cm<sup>-1</sup>. [VB 798]

[1] Unter Mitarbeit von K.-U. Meyer, J. Weidlein, J. Strähle u. U. Müller.

[2] Vgl. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 289, 128 (1957).

[3] Vgl. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 280, 313 (1955).

[4] M. Schmeißer u. K. Brändle, Angew. Chem. 73, 388 (1961)