

Wirkung von Röntgenstrahlen bei der Proteinsynthese in vitro

Von Prof. Dr. A. Wacker und P. Chandra

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität Frankfurt/Main

Pyrimidine sind gegen Röntgenstrahlen wesentlich empfindlicher als Purine [1]. So zerstören etwa 450 kr in einer wäßrigen Lösung 50 % Cytosin, Thymin und Uracil, 20 % Guanin, jedoch nur 8 % Adenin [2]. Die gleiche Empfindlichkeit der Basen Uracil und Adenin zeigt sich in den Polynukleotiden.

Röntgendifosis [kr]	% Hemmung der Synthese von				
	Polyphenylalanin		Polylysin		
	bei Bestrahlung von		m-RNS	t-RNS	m-RNS
	m-RNS	t-RNS			t-RNS
0	0	0	0	0	
20	32	9	13	15	
40	45	11	23	19	
80	71	14	31	23	
160	87	17	33	31	

Zellfreier Extrakt aus *E. coli* B [6]. Methode: [3] (ohne UTP und CTP). t-RNS wurde nach [7] isoliert und ist eine angereicherte Mischung verschiedener t-RNS. Bestrahlung der t-RNS nach Anlagerung von Phenylalanin oder Lysin. Röntgenröhre RT 100 (C. H. F. Müller, Hamburg) 100 kV, 8 mA, Dosisleistung: 30 kr/Minute, ungefiltert. Poly-U und Poly-A (Miles & Co., Elkhart, Indiana, USA) wurden in wäßriger Lösung (1 mg/ml) bestrahlt.

160 kr zerstören in Polyuridylsäure (Poly-U) 32 % Uracil, in Polyadenylsäure (Poly-A) 3 % Adenin. Wir fanden, daß sich diese unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit auch bei der Proteinsynthese im zellfreien System [3] zeigt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sinkt der Einbau des Phenylalanins (m-RNS = Poly-U) in Abhängigkeit von der Strahlendosis. Eine 50-proz. Hemmung erhält man mit etwa 45 kr. Dagegen wird die Synthese des Polylysins (m-RNS = Poly-A) auch durch eine Dosis von 160 kr nur zu etwas mehr als 30 % gehemmt. Überträger-RNS (t-RNS) zeigt eine zur m-RNS entgegengesetzte Strahlenempfindlichkeit: die Lysin übertragende t-RNS ist beinahe doppelt so empfindlich wie die Phenylalanyl-t-RNS. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, daß in der t-RNS tatsächlich der Anticode AAA für Phenylalanin und UUU für Lysin vorhanden und für das Znsammenwirken mit der t-RNS bei der Proteinsynthese notwendig ist.

Unberücksichtigt blieb die Zerstörung der Ribosephosphatkette in den Nucleinsäuren [1]. Da die Kettenlänge von Poly-U und Poly-A die Proteinsynthese beeinflußt [4], müßte eine Verkürzung der m-RNS hemmend auf die Proteinsynthese wirken. Man kann aber annehmen, daß die Ribosephosphatkette der verschiedenen Nucleinsäuren in etwa gleichem Ausmaß zerstört wird, so daß die unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit des Einbaus von Phenylalanin und Lysin nur auf die unterschiedliche Zerstörung der Basen Uracil und Adenin in den Codons zurückzuführen ist. Dies eröffnet neben der spezifischen strahlenchemischen Veränderung der Purine und Pyrimidine mit UV-Licht [5] eine weitere Möglichkeit für eine Sequenzanalyse der zur Proteinsynthese notwendigen Triplets.

Eingegangen am 3. Juli 1964 [Z 774]

[1] G. Scholes in J. A. V. Butler, H. E. Huxley u. R. E. Zirkle: Progress in Biophysics and Molecular Biology. Pergamon Press, London 1963, Bd. 13, S. 59.

[2] E.-R. Lochmann, D. Weinblum u. A. Wacker, Biophysik 1, 396 (1964).

[3] M. W. Nirenberg u. S. H. Matthaei, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1588 (1961).

[4] O. W. Jones, E. E. Townsend, H. A. Sober u. L. A. Heppel, Biochemistry 3, 238 (1964).

[5] A. Wacker, D. Jacherts u. B. Jacherts, Angew. Chem. 74, 653 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 509 (1962).

[6] A. Wacker, M. Ishimoto, P. Chandra u. R. Selzer, Z. Naturforsch. 19b, 406 (1964).

[7] K. S. Kirby, Biochem. J. 64, 605 (1956).

Reaktionen mit Einkristallen von Nioboxyden [*]

Von Dr. R. Gruehn, Dr. F. Schulte und Prof. Dr. H. Schäfer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster

Der chemische Transport [1] liefert verschiedene Nb_2O_5 -Modifikationen [2, 3] sowie Nb(IV) und Ti(IV) enthaltende Phasen [4–6] in Einkristallen, die oft bis zu mehreren mm groß sind. Wir fanden, daß bei einem Teil der Stoffe Umwandlungen und Redoxreaktionen ablaufen können, ohne daß der Einkristallcharakter verloren geht (Tabelle). Besonders fällt auf, daß sich monoklines $\text{NbO}_{2,417}$ (I) in (ebenfalls monoklines) $\text{H}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ überführen läßt, rhombisches $\text{NbO}_{2,417}$ (II) jedoch nicht.

Reaktionen mit Einkristallen [3]
(Erhitzen an Luft; Versuch 21 und 23: Reduktion mit $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$).

	Ausgangssubstanz (Einkristall)	Temperung bei °C	Std.	Ergebnis (opt. u. röntgenograph. Befund)
1	B— Nb_2O_5 (blau; $\text{NbO}_{2,496}$)	860	80	einkrist. B— Nb_2O_5 (blau [7])
2	Endprodukt von 1	900	18	einkrist. B— Nb_2O_5 (blau); an den Kanten farbl., polykrist. H— $\text{NbO}_{2,50}$
3	B— Nb_2O_5 (blau)	950–1000	4	polykrist. H— $\text{NbO}_{2,50}$ (farbl.)
4	P— Nb_2O_5 (blau)	800	80	einkrist. P— $\text{NbO}_{2,50}$ (farbl.)
5	Endprodukt von 4	800	80	einkrist. P— Nb_2O_5
6	P— Nb_2O_5 (farbl.)	850	16	einkrist. P— Nb_2O_5 + polykrist. H— Nb_2O_5
7	Endprodukt von 6	830–1000	80	polykrist. H— Nb_2O_5
8	N— Nb_2O_5	910	30	einkrist. N— Nb_2O_5
9	N— Nb_2O_5	1000	20	einkrist. N— Nb_2O_5 + polykrist. H— Nb_2O_5
10	Endprodukt von 9	1050–1150	20	weitergehende Umw. N → H— Nb_2O_5
11	M— $\text{NbO}_{2,48}$ (blau)	830	12	einkrist. M— $\text{NbO}_{2,50}$ (farbl.)
12	Endprodukt von 11	830	12	einkrist. M— Nb_2O_5
13	Endprodukt von 12	1150	12	einkrist. H— Nb_2O_5
14	$\text{NbO}_{2,467}$ (II)	650	4	einkrist. $\text{NbO}_{2,50}$, Rö-Diagr. noch wie $\text{NbO}_{2,467}$ (II)
15	Endprodukt von 14	1150	150	einkrist. $\text{NbO}_{2,50}$, Rö-Diagr. nahezu = H— Nb_2O_5
16	$\text{NbO}_{2,417}$ (I)	650	50	einkrist. $\text{NbO}_{2,50}$; diffuses Rö-Diagramm
17	Endprodukt von 16	1100	50	einkrist. H— Nb_2O_5
18	$\text{NbO}_{2,417}$ (II)	650	4	Kristall ist in gleichsinnig orientierte Einzelkristalle zerfallen. Rö-Diagr. diffus;
19	Endprodukt von 18	1100	12	polykrist. H— Nb_2O_5
20	H— $\text{NbO}_{2,49}$ (blau)	1100	12	einkrist. H— $\text{NbO}_{2,50}$ (farbl.)
21	H— $\text{NbO}_{2,50}$	1100	50	einkrist. $\text{NbO}_{2,44}$ (blau), eigenes Rö-Bild; ähnlich $\text{NbO}_{2,467}$ (II)
22	Endprodukt von 21	1100	12	einkrist. H— $\text{NbO}_{2,50}$
23	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (farbl.)	360–380		einkrist. $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (blau) [8]
24	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (tiefblau)	580	30	einkrist. $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (schwachblau)
25	Endprodukt von 24	580	75	einkrist. $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (schwachblau) und polykrist. B— Nb_2O_5
26	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ (tiefblau)	700	75	polykrist. B— Nb_2O_5 + P— Nb_2O_5

Bei der Umwandlung von P— Nb_2O_5 und B— Nb_2O_5 entsteht polykristallines H— Nb_2O_5 , ohne daß zwischendurch die M-Form auftritt; aus P— Nb_2O_5 erhält man bereits bei 850 °C gut geordnetes H— Nb_2O_5 .

H— Nb_2O_5 kann als Einkristall bis zu $\text{NbO}_{2,44}$ [7] reduziert werden ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$). Dabei ändert sich das Guinier-Diagramm deutlich. Reduziert man stärker oder länger, so wird NbO_2 gebildet, die Phase $\text{NbO}_{2,417}$ also übersprungen.

Das Verhalten der Einkristalle läßt Umwandlungsbeziehungen erkennen, die offenbar einen gewissen Aufschluß über die Strukturverwandtschaft der Stoffe geben können.

Eingegangen am 11. Juni 1964 [Z 768]

[*] Beiträge zur Chemie des Niobs und Tantals, Mitteilung XL1 – Mitteilung XL: H. Schäfer, F. Schulte u. R. Gruehn, Angew. Chem. 76, 536 (1964). Angew. Chem. internat. Edit. 3, 511 (1964). (Fortsetzung der Fußnoten auf S. 686)

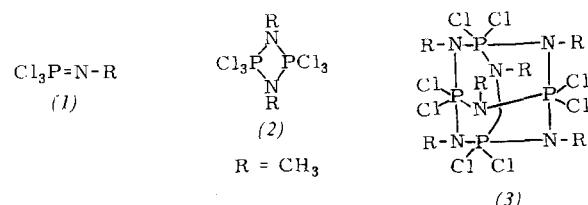
- [1] *H. Schäfer*: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1962.
 - [2] *F. Schulte*, Dissertation, Universität Münster, 1962.
 - [3] Zur Bezeichnung und zur Darstellung der Stoffe vgl. *H. Schäfer, F. Schulte u. R. Gruehn*, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 511 (1964); sowie [5].
 - [4] *H. Schäfer u. M. Hüesker*, Z. anorg. allg. Chem. 317, 321 (1962).
 - [5] *R. Gruehn u. H. Schäfer*, Naturwissenschaften 50, 642 (1963).
 - [6] *H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte u. W. Mertin*, Vortrag Bordeaux 1964, im Druck.
 - [7] Eine spezielle Analysenmethode gestattet die Bestimmung dieser kleinen Nb(IV)-Gehalte in einzelnen Kristallen mit der Genauigkeit von z. B. $\text{NbO}_{2,490} \pm 0,001$; vgl. *R. Gruehn*, Dissertation, Universität Münster, 1962.
 - [8] *H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken*, Z. anorg. allg. Chem. 307, 163 (1961).

Über einen neuen Typ von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit fünfbindigem Phosphor

Von Prof. Dr. M. Becke-Goehring und L. Leichner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Umsetzung von PCl_5 mit Aminen sind bisher Produkte vom Typ (1) oder (2) beobachtet worden [1]. Verbindung (2) entsteht bei der Reaktion von $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3]\text{Cl}$ mit PCl_5 . Setzt man bei dieser Umsetzung Methylammoniumchlorid ein, das einige Prozent Wasser enthält, so bildet sich neben (2) ein braunes Öl, aus dem sich langsam Kristalle abscheiden, die aus Benzol umkristallisiert werden können. Die reine Substanz besitzt nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Dichloräthan) die Formel $\text{P}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6\text{Cl}_8$. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei $+74,3 \cdot 10^{-6}$ (bezogen auf 85-proz. Phosphorsäure). Die P-Atome in der Verbindung sind also fünfbündig und chemisch gleichwertig; dies zeigt besonders ein Vergleich



mit der an (2) beobachteten chemischen Verschiebung von $+78,2 \cdot 10^{-6}$. Für die Verbindung kann die Käfigstruktur (3) diskutiert werden. Die Substanz ist im zugeschmolzenen Rohr bis etwa 400°C ohne zu schmelzen beständig.

Eingegangen am 2. Juli 1964 [Z 766]

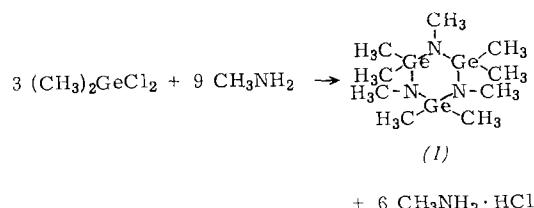
- [1] I. N. Zhmurova u. A. V. Kirsanov, J. angew. Chem. (russ.) 30, 3044 (1960); P. A. Fovell u. C. T. Mortimer, Chem. and Ind. 1960, 444; A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock u. H. T. Searle, J. chem. Soc. (London) 1961, 1825.

Synthese und Spaltung eines Germanium-Stickstoff-Siechsringes

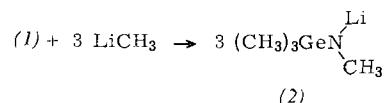
Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Marburg/Lahn

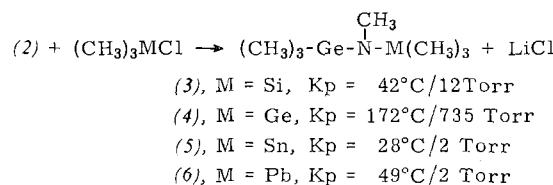
Aus Methylamin und Dimethyldichlorgerman in Äther erhält man trimeres Dimethylgermanyln-methylamin (I) [Ausbeute 75 %, farblose, feuchtigkeitsempfindliche, viscose Flüssigkeit, $K_p = 80^\circ\text{C}/2$ Torr, gut in organischen Lösungsmitteln löslich].



(1) läßt sich mit Methylolithium quantitativ zu einer ätherischen Lösung von Lithium-trimethylgermanyl-methylamid (2) spalten:



Das sehr reaktionsfähige (2) liefert mit Trimethylchlorsilan, -german, -stannan und -plumban neben LiCl in sehr guten Ausbeuten die gemischten Ammoniakderivate Trimethylsilyl- (3), Trimethylgermanyl- (4), Trimethylstannyl- (5) und Trimethylplumbyltrimethylgermanyl-methylamin (6). (2) reagiert nicht mit t-Butylchlorid.



Alle neuen Verbindungen sind farblose, gut in organischen Lösungsmitteln lösliche Flüssigkeiten, die mit Wasser rasch Methylamin und die entsprechenden Metalloxane liefern. Ihre PMR- und IR-Spektren sowie die Elementaranalyse bestätigen ihre Zusammensetzung.

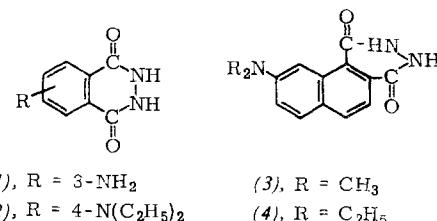
Eingegangen am 6. Juli 1964 [Z 772]

7-Dialkylaminonaphthalin-1,2-dicarbonsäurehydrazide, neue stark chemilumineszierende Verbindungen

Von Prof. Dr. K.-D. Gundermann und Dr. W. Horstmann [1]

Organisch-Chemisches Institut der Bergakademie Clausthal,
Technische Hochschule

Die Chemilumineszenz des 3-Aminophthalsäure-hydrazids (Luminol) (1) wurde bisher nur vom 4-Diäthylaminophthalsäure-hydrazid (2) [2] sowie vom 3-Amino-5,6-di- und -4,5,6-trimethoxyphthalsäure-hydrazid [3] übertroffen; sie beträgt bei diesen Verbindungen das 1,30-, 1,13- bzw. 1,30-fache der Chemilumineszenz von (1). Die neu dargestellten 7-Dialkylaminonaphthalin-1,2-dicarbonsäurehydrazide (3) und (4), die als Vinyloge der 3-Dialkylaminophthalsäure-hydrazide angesehen werden können, zeigen bei der hämin-katalysierten Oxydation mit H_2O_2 in wäßrig-alkalischer Lösung eine intensive, grüne Chemilumineszenz [*] ($\lambda_{max} = 500 \text{ m}\mu$) mit dem ca. 2-fachen der Maximalintensität und Lichtmenge, die (1) unter optimalen Bedingungen liefert.



(3) und (4) wurden aus 7-Methoxynaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid [4] über 7-Hydroxy- und 7-Aminonaphthalin-1,2-dicarbonsäure synthetisiert.