

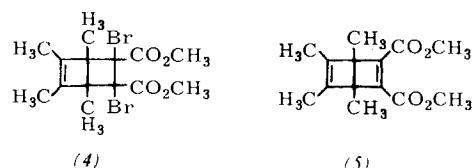
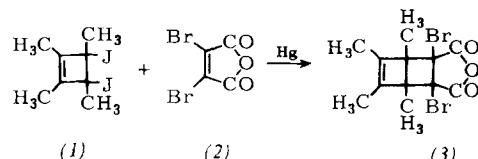
schwingung für primäre Alkohole größer als die der sekundären und diese größer als die der tertiären Alkohole, jedoch überschneiden sich die Frequenzbereiche in einzelnen Fällen. Außer n-Hexan und CCl_4 eignen sich besonders Triäthylamin, Aceton und Acetonitril als Lösungsmittel zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

Die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel hat keinen Einfluß auf die Lage der OH-Bande. In polaren Lösungsmitteln und solchen mit π -Systemen liegt die Bande bei niedrigeren Frequenzen als in n-Hexan und CCl_4 . Diese Verschiebung beruht auf der Bildung von Wasserstoffbrücken. Der Betrag der Verschiebung ist ein Maß für die Länge der Wasserstoffbrücke [2].

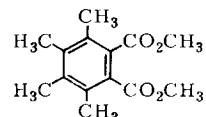
Eingegangen am 15. Juli 1964 [Z 787]

[1] G. Habermehl, Angew. Chem. 76, 271 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 309 (1964).

[2] H. E. Hallam in M. Davies: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1963, S. 413.



(4) (5)



(6)

substituierte „Dewar-Benzol“ von van Tamelen und Pappas [4], für das eine Halbwertszeit von 2 Tagen bei 20 °C angegeben wird. Auch der (5) entsprechende Halbester ($\text{Fp} = 111$ bis 112 °C) wurde in reiner Form dargestellt.

Eingegangen am 20. Juli 1964 [Z 788]

[1] Erhalten aus dem Diol [2] mit Jodwasserstoff; vgl. auch R. Riemschneider u. U. Becker, Mh. Chem. 90, 524 (1959).

[2] R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 (1957).

[3] R. Criegee u. P. Ludwig, Chem. Ber. 94, 2038 (1961).

[4] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).

[*] Wir danken Herrn Dr. H. A. Brune für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

Explosion bei der Oxydation von Tetralin mit Wasserstoffperoxyd in Aceton

Von Dr. H. Seidl

Institut für Organische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von α -Tetralon wurde Tetralin nach der Vorschrift von W. Treibs und Mitarbb. [1] mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd oxydiert. Als beim anschließenden Einengen des Reaktionsgemisches im Vakuum die letzten Reste des Lösungsmittels übergingen, explodierte der Destillationsrückstand äußerst heftig. Es entstand Personen- und Sachschaden. Da die Jodid-Probe auf freies Wasserstoffperoxyd negativ ausgefallen war, vermuten wir als Ursache der Explosion die Bildung von Acetonperoxyden. Es sei vor der Nacharbeitung gewarnt und auf andere Möglichkeiten der Darstellung von α -Tetralon hingewiesen [2].

Eingegangen am 13. Juli 1964 [Z 785]

[1] W. Treibs, G. Franke, G. Leichsenring u. H. Roeder, Chem. Ber. 86, 616 (1953).

[2] E. L. Martin u. L. F. Fieser in: Organic Syntheses. Wiley, New York 1943, Coll. Vol. II, S. 569; R. B. Wagner u. H. D. Zook in: Synthetic Organic Chemistry, Ketones. Wiley, New York 1953, S. 316ff.

Ein kristallisiertes Derivat des „Dewar-Benzols“¹

Von Prof. Dr. R. Criegee und Dipl.-Chem. F. Zanker

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zweitägiges Röhren einer Lösung von 3,4-Dijodtetramethylcyclobuten (1) [1] und Dibrommaleinsäureanhydrid (2) in Äther mit Quecksilber unter Stickstoff lieferte in 67-proz. Ausbeute das tricyclische Anhydrid (3), das in den Dicarbonäureester (4), $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$, verwandelt wurde. Die Brom-Eliminierung aus (4) gelang mit verkupfertem Zinkstaub in siedendem Äther. Der halogenfreie Tetramethyl-,Dewar-Phthalsäure-Ester (5), $\text{Fp} = 32\text{--}33^\circ\text{C}$, entstand dabei in 92-proz. Ausbeute; Mengen von 10 g lassen sich leicht herstellen. Im NMR-Spektrum [*] (in o-Dichlorbenzol) finden sich drei scharfe Singletts gleicher Fläche mit τ -Werten von 9,06 (Methyl am Brückenkopf), 8,72 (Methyl an der Doppelbindung) und 6,64 (Ester-Methyl). Kurzes Erhitzen auf 130 °C liefert quantitativ Tetramethylphthalsäure-dimethylester (6) [3], $\text{Fp} = 127^\circ\text{C}$ (NMR-Spektrum in o-Dichlorbenzol: 3 Singletts gleicher Fläche bei τ -Werten von 8,26, 8,08 und 6,06). Die Halbwertszeit der Valenzisomerisierung (5) \rightarrow (6) in o-Dichlorbenzol beträgt nach NMR-Messungen bei 90,1 °C 4,7 Std. (5) ist somit erheblich stabiler als das un-

Bestimmung der Sequenz eines Code-Triplets

Von Prof. Dr. F. Cramer, Dr. H. Küntzel und Dr. J. H. Matthaei [*]

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Für die Entzifferung des genetischen Codes standen bisher nur Polyribonucleotide mit statistischer Basenverteilung zur Verfügung, so daß lediglich die Brutto-Zusammensetzung zahlreicher Code-Triplets bestimmt werden konnte [1, 2]. Möglichkeiten zur weiteren Analyse des Codes mit Oligonucleotiden und Polynucleotiden definierter Sequenz haben wir kürzlich aufgewiesen [3].

Wir erhielten auf enzymatischem Wege codierende Polynucleotide mit definierter 3'-terminaler Basensequenz. Diese bewirken – wie erwartet [4] – in einem wesentlich vereinfachten zellfreien System aus *E. coli* [4] eine spezifische Adsorption von Aminoacyl-RNS an Ribosomen. Damit konnte erstmals die Basensequenz eines codierenden Tripletts geklärt werden. Gleichzeitig zeigt dieser Befund an, daß die RNS-Matrize vom 3'-terminalen Ende her abgelesen wird.

Mit einer teilweise gereinigten Polynucleotid-Phosphorylase aus *Micrococcus lysodeikticus* [5] wurden folgende Polynucleotide dargestellt: Poly-pApC 50:1 (1), Poly-pApU 50:1 (2), Poly-pApG 100:1 (3), Poly-pUpG 100:1 (4) und Poly-pCpG 100:1 (5). Die Polynucleotide (1) und (2) wurden mit pyrimidin-spezifischer Pankreas-Ribonuclease, (3), (4) und (5) mit guanin-spezifischer Takadiastase-Ribonuclease T₁ gespalten; mit Bakterien-Alkaliphosphatase wurden die 3'-Phosphatgruppen der Spaltprodukte entfernt.

Am Beispiel des so aus (1) entstehenden Polynucleotids Ap \cdots ApApC mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von