

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.

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. Leichenring u. H. Roeder, Chem. Ber. 86, 616 (1953).

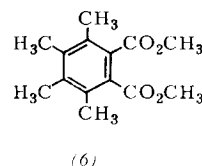
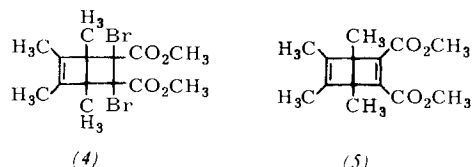
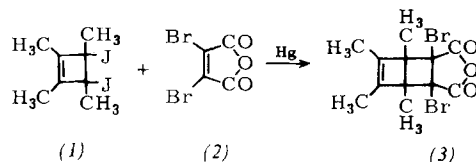
[2] E. L. Martin u. L. F. Fieser in: Organic Syntheses. Wiley, New York 1943, Coll. Vol. II, S. 569; R. B. Wagner u. H. D. Zook in: Synthetic Organic Chemistry, Ketones. Wiley, New York 1953, S. 316ff.

Ein kristallisiertes Derivat des „Dewar-Benzols“

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

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zweitägiges Rühren 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 Dicarbonsäureester (4), $\text{Fp} = 104^\circ\text{C}$, verwandelt wurde. Die Brom-Eliminierung aus (4) gelang mit verkupferten Zinkstaub in siedendem Äther. Der halogenfreie Tetramethyl-„Dewar-Phthalsäure“-Ester (5), $\text{Fp} = 32-33^\circ\text{C}$, 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 $90,1^\circ\text{C}$ 4,7 Std. (5) ist somit erheblich stabiler als das un-



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 Halbest (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.

Bestimmung der Sequenz eines Code-Triplets

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

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 Triplets 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 T_1 gespalten; mit Bakterien-Alkaliphosphatase wurden die 3'-Phosphatgruppen der Spaltprodukte entfernt.

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