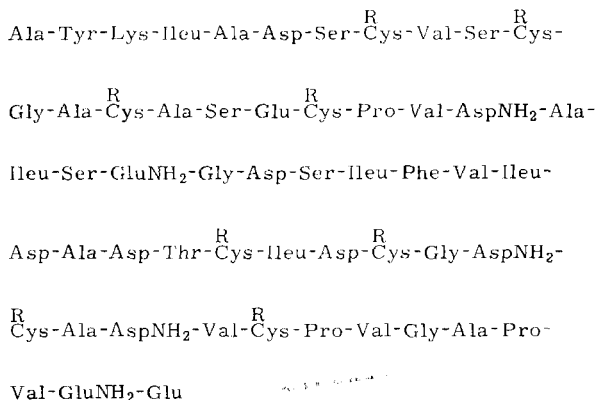


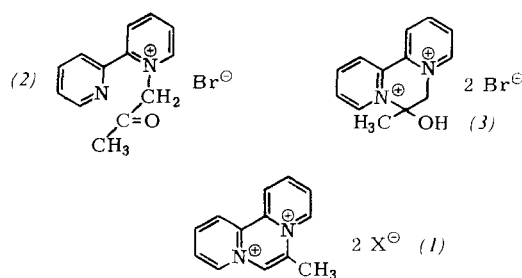
Die Aminosäuresequenz des Ferredoxins aus *Clostridium Pasteurianum* klärten M. Tanaka und Mitarbeiter auf. Das Molekulargewicht ist ca. 6000; das Molekül besteht aus 55 Aminosäuren, darunter 8 Cystein-Resten, und 7 Eisenatomen. Die Analyse wurde dadurch erleichtert, daß nur 1 Lysin und 1 Phenylalanin vorkommen, durch die große Zahl der Cysteinmoleküle aber sehr erschwert. S-β-Aminoäthyl-cysteinyl-ferredoxin, Cysteinyl-ferredoxin und S-Carboxamidomethyl-cysteinyl-ferredoxin wurden mit Trypsin, Pepsin und Chymotrypsin hydrolysiert. In der wiedergegebenen vollständigen



Aminosäuresequenz bedeutet „R“ eine Disulfidbrücke oder ein Eisen-Ion, deren Verteilung noch unbekannt ist. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 16, 422 (1964) / -Hö.

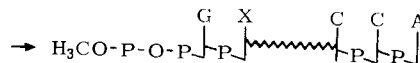
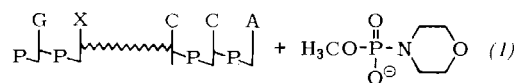
[Rd 212]

Das 9-Methyl-8a,10a-diazoniaphenanthren-Kation (1), ein aromatisches Ringsystem mit zwei quartären N-Atomen in einem Ring, synthetisierten I. C. Calder und W. H. F. Sasse. 1-Acetyl-2-(2-pyridyl)-pyridiniumbromid (2), Fp = 163–164 °C, erhalten aus 2,2'-Dipyridyl und Bromaceton (73 % Ausbeute), gab mit 48-proz. HBr bei Raumtemperatur 9-Hydroxy-9-methyl-9,10-dihydro-8a,10a-diazoniaphenanthren-dibromid (3),



Fp = 220–225 °C (Zers.), das mit siedendem SOCl₂ in ein Gemisch des Dibromids und Dichlorids von (1) überging; Pikrat: Fp = 243–245 °C (Zers.). Wäßrige Lösungen von (1) sind im diffusen Licht beständig, werden aber von UV-Licht zersetzt. / Tetrahedron Letters 1964, 3871 / -Ma. [Rd 208]

Für die Endgruppenmarkierung von Polynucleotiden fanden H. G. Khorana und Mitarbeiter zwei neue Möglichkeiten. Ribopolynucleotide und Desoxyribopolynucleotide können an der Phosphomonoester-Endgruppe mit dem Morpholinophosphorsäureester (1) phosphoryliert werden. Aus dem Polynucleotid wird bei pH = 7,5 mit Cetyltrimethylammoniumbromid das Cetyltrimethylammonium-Salz dargestellt, das in Dimethylsulfoxyd mit (1) bei Zimmertemperatur langsam (100 Std.) reagiert. 70–85 % der Endgruppen werden phosphoryliert. So markierte Aminosäure-transfer-RNS (tRNS) behält ihre volle Kapazität als Aminosäure-Acceptor.



Die zweite Möglichkeit, eine spezifische Acetylierung terminaler Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid in wäßriger Lösung bei pH = 7 und Zimmertemperatur, ist auf Desoxyribopolynucleotide beschränkt. Markierung tritt zu 60–90 % ein; die Ester sind unterhalb pH = 8 stabil. / J. biol. Chemistry 239, 3875, 3885 (1964) / -Hö. [Rd 213]

Charge-transfer-Komplexe zwischen Dirhodan und aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachteten und charakterisierten spektroskopisch W. Scholz, A. Trutia und V. Vântu. Die konzentrationsabhängigen Absorptionsspektren konnten nach

λ_{max} , ϵ_{max} und Gleichgewichtskonstante K_{CT} der Charge-transfer-Komplexe (1:1) zwischen (SCN)₂ und aromatischen Kohlenwasserstoffen in n-Heptan bei 20 °C.

Donator	λ_{max} [mμ]	ϵ_{max}	K_{CT}
Benzol	279	5720	0,98
Toluol	286	3490	2,35
o-Xylol	290	4200	2,55
m-Xylol	290	3890	2,94
p-Xylol	293	2750	3,35
Mesitylen	303	3285	5,01
m-Dioctylbenzol	—	—	≈ 18

der einfachen Benesi-Hildebrand-Gleichung (a) für 1:1-Gleichgewichte ausgewertet werden. Der Dirhodan-Absorption (in n-Heptan: $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ mμ}$, $\epsilon_{\text{max}} = 203$; $\lambda_{\text{max}} = 240\text{--}230$, $\epsilon_{\text{max}} = 689\text{--}1052 \text{ mμ}$) überlagert sich mit allen Donatoren die starke CT-Bande.

$$1/(\epsilon_{\text{A}} - \epsilon_{\text{A}}) = 1/(\epsilon_{\text{C}} - \epsilon_{\text{A}}) + 1/K_{\text{CT}}(\epsilon_{\text{C}} - \epsilon_{\text{A}}) \cdot 1/d \quad (a)$$

[ϵ_{A} , ϵ_{C} = mol. Extinktionskoeff. d. Acceptors bzw. Komplexes; $\epsilon_{\text{A}} = m/a$; m = opt. Dichte d. Lösung; a, d = Einwaagekonz. von Acceptor bzw. Donator].

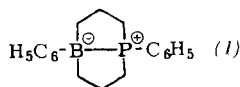
Photochemische Reaktionen oder Polymerisationen des Dirhodans traten nicht ein; lediglich die Lösungen des Mesitylen-Komplexes zersetzten sich nach einigen Minuten. Die K_{CT} -Werte sind denen der analogen Br₂- und J₂-Komplexe sehr ähnlich. / Tetrahedron Letters 1965, 57 / -Jg. [Rd 240]

Die Kristallstruktur des Methyl-lithiums ermittelten E. Weiss und E. A. C. Lucken aus dem Debye-Scherrer-Diagramm. Die kubisch-raumzentrierte Elementarzelle, $a = 7,24 \pm 0,01 \text{ Å}$, enthält 8 CH₃Li. Je 4 Li-Atome bilden reguläre Tetraeder, Li–Li = 2,56 Å. Über der Mitte jeder Tetraederfläche sitzt eine Methylgruppe. Innerhalb dieser tetrameren Struktureinheiten (CH₃Li)₄ bilden die Kohlenstoffatome mit den drei benachbarten Li-Atomen sowie den anderen drei C-Atomen ein System von Mehrzentrenbindungen. Das MO-Termschema des tetrameren Methyl-lithiums wird auf Grund der Annahme entwickelt, daß die Li-Atome ihre s- und p-Bahnen zur Verfügung stellen. Es existieren ein unterstes einfaches und ein nur wenig darüber liegendes dreifach entartetes Energieniveau, in denen die acht Valenzelektronen untergebracht werden können. Durch Wechselwirkung von einer tetrameren Molekel zur anderen kommt es zu einer Aufächerung der diskreten Terme zu Bändern unter gleichzeitiger Senkung des Gesamtenergieinhalts. Auf diesem Effekt beruht die über die Wirkung normaler van-der-Waals-

Kräfte hinausgehende dreidimensionale Vernetzung, die wesentlich die Eigenschaften des Methyl-lithiums (geringe Flüchtigkeit und Löslichkeit) bestimmt. / J. organometallic Chem. 2, 197 (1964) / -Eb. [Rd 192]

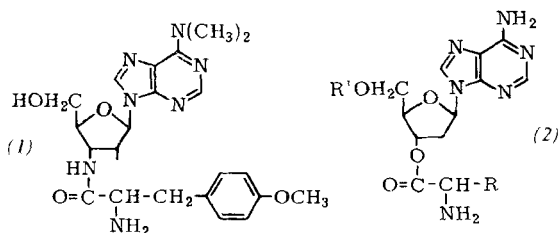
Die Synthese von Organphosphorverbindungen durch Alkylierung elementaren Phosphors beschreibt H. P. Angstadt. Weißer Phosphor reagiert mit Alkylcarbonium-Ionen zu Organophosphorverbindungen. In Gegenwart von 1,5 Mol AlCl_3 (bezogen auf P) wird durch Eintropfen von tert.-Butylchlorid (1,5 Mol) in eine Lösung von weißem Phosphor in CS_2 bei -10°C in HCl -Atmosphäre und Eingießen des Reaktionsgemischs in eiskalte 4 N HNO_3 (oder 30-proz. H_2O_2) Di-tert. butylphosphinsäurechlorid, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, Fp = 80,1 bis $80,9^\circ\text{C}$, in 30-proz Ausbeute erhalten; als Begleitprodukt Di-tert. butylphosphinoxid. Andere Alkylhalogenide und Lewis-Säuren alkylieren Phosphor ebenfalls. Mit tert. Amylchlorid entstanden: Di-tert. amylphosphinsäurechlorid, Di-tert. butylphosphinsäurechlorid und tert. Amyl-tert. butylphosphinsäurechlorid sowie die entsprechenden sek. Phosphinoxide (Disproportionierung unter dem Einfluß von AlCl_3). Isopropyl-, n-Butyl-, Cyclohexyl- und n-Octylchlorid reagierten ebenfalls glatt. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5040 (1964) / -Ma. [Rd 210]

1,5-Diphenyl-1-bora-5-phosphabicyclo[3.3.0]octan (1), Fp = $75,5-76,5^\circ\text{C}$ (aus Aceton), erhielten G. B. Butler und G. L. Statton durch Kochen einer verdünnten Lösung äquimolarer Mengen Triäthylamin-Phenylboran und Diallylphenylphosphin in Toluol (28% Ausbeute). Die Verbindung ist ungewöhnlich stabil gegen thermische Einflüsse. Bei 350°C behält



sie 95%, bei 500°C 30% ihres Ausgangsgewichtes (thermo-gravimetrische Analyse). Das NMR-Spektrum steht mit der Konstitution in Einklang. / J. Amer. chem. Soc. 86, 5045 (1964) / -Ma. [Rd 209]

Die Hemmung der Proteinsynthese durch Puromycin beschreibt D. Nathans. Schlüssel zum Verständnis des Mechanismus ist die Ähnlichkeit des Puromycins (1) mit dem Adenosin-Ende der Aminoacyl-tRNS (2). Puromycin kann in die wachsende Peptidkette anstelle von Aminoacyl-tRNS eintreten. Diese Reaktion wird vom Aminosäure übertragenden Enzym katalysiert. Die Oligopeptidkette, deren Verlängerung nach Eintritt des Puromycins unmöglich geworden ist, wird vom Ribosom abgetrennt. Vom protein-synthetisierenden System werden daher in Gegenwart von Puromycin nur Oligopeptide



erzeugt. Sie sind mit Trichloressigsäure nicht fällbar. Der Einbau von radioaktiv markiertem Puromycin in die Oligopeptide wurde nachgewiesen. Die Ergebnisse an folgenden Systemen stimmten überein: polyuridylsäure-gesteuerte Polyphenylalanin-Synthese in *E. coli*-Extrakten, Synthese des Proteinanteils von RNS-Coliphagen MS2 in *E. coli*-Extrakten und Hämoglobin-Synthese in Kaninchen-Reticulocyten. / Federat. Proc. 23, 984 (1964) / -Hö. [Rd 214]

Eine neue Aminopeptidase haben G. Pfeleiderer, G. Braunitzer und Mitarbeiter aus Nierenpartikeln angereichert und charakterisiert. Sie unterscheidet sich in der Spezifität, dem Cofaktorenbedarf und dem pH-Optimum deutlich von der klassischen Leucin-Aminopeptidase (LAP). Versuche mit dem synthetischen Pentapeptid Tyr-Leu-Gly-Glu-Phe zeigten, daß das neue Enzym für kinetische Aminosäuresequenzanalysen geeigneter ist als die LAP; vor allem Glycin und Alanin werden schneller abhydrolysiert. D-Aminosäuren blockieren die fortschreitende Hydrolyse. So bleibt beim Ersatz der L-Glutaminsäure im obigen Pentapeptid durch D-Glutaminsäure die Hydrolyse nach Abspaltung des Tyrosins und Leucins stehen. Prolin-Bindungen werden gespalten, aber langsamer als die der übrigen Aminosäuren. / Biochem. Z. 340, 552 (1964) / -Hö. [Rd 215]

Ein Regulatorgen wirkt durch ein von ihm determiniertes Protein. A. Garen und N. Otsuji konnten dies bei der Repression der alkalischen Phosphatase von *Escherichia coli* durch Isolierung, Reinigung und Identifizierung des vom Regulatorgen R2a determinierten Proteins beweisen. Für die Repression der alkalischen Phosphatase sind drei Funktionen nötig, die von den Regulatorgenen R1, R2a und R2b gesteuert werden. Mutanten, die in Bezug auf die alkalische Phosphatase konstitutiv sind, haben ein Protein weniger als der Wildstamm. Dieses vom Regulatorgen R2a determinierte Protein konnte durch Ammoniumsulfat-Fraktionierung und Hochspannungselektrophorese gereinigt werden; Sedimentationsanalyse und immunchemisches Verhalten demonstrierten die Reinheit. Die Zuordnung zum R2a-Gen wurde dadurch bewiesen, daß R2a-Mutationen die elektrophoretische Beweglichkeit des Proteins verändern. Die Bildung des Proteins wird durch die gleichen Einflüsse reprimiert und induziert wie die Bildung der alkalischen Phosphatase. Man vermutet deshalb, daß es sich beim R2a-Protein nicht um den Repressor selbst handelt, sondern um eine Vorstufe oder eine in die Repressorsynthese eingreifende Substanz. Die alkalische Phosphatase macht etwa 6% des gesamten Zellproteins aus, das R2a-Protein immerhin 0,25%. / J. molecular Biol. 8, 841 (1964) / -Hö. [Rd 216]

Über die OH...N-Brücke in Pyridin/Methanol-Gemischen haben H. Saitō, K. Nukada, H. Kato, T. Yonezawa und K. Fukui Valence-Bond-Rechnungen und ^{14}N -NMR-Experimente angestellt. Wenn man die OH...N-Brücke als Delokalisierungsproblem des Protons behandelt, so ergeben sich für die drei zu berücksichtigenden Strukturen I : X-H Y (covalent); II : X⁻ H⁺ Y (ionisch); III : X⁻ H-Y⁺ (charge transfer) aus den Koeffizienten der Gesamtwellenfunktion die prozentualen Anteile w der Strukturen I, II, III gemäß der Tabelle.

X-H...Y	X...Y [Å]	X-H [Å]	Brückenbindungsenergie [kcal/Mol]	w _I [%]	w _{II} [%]	w _{III} [%]
O-H...N	2,80	1,05	12,0	76,7	14,1	9,2
O-H...O [1]	2,80	0,986	6,8	85,2	12,0	2,8

Die Verschiebung des ^{14}N -Signals in Pyridin/ CH_3OH beträgt beim Molenbruch $x = 0,5$ gegenüber reinem Pyridin 9 ± 3 ppm. (Bei $x = 0,5$ ist die Verschiebung des H-Signals der Methanol-OH-Gruppe maximal, was darauf hinweist, daß ein 1:1-Komplex mit stärkerer als der OH...O-Brücke existiert.) Für die wirkliche Struktur berechnet sich die effektive Verschiebung $\delta = w_I\delta_I + w_{II}\delta_{II} + w_{III}\delta_{III}$. Da $\delta_I = 0$ und $\delta_{II} \approx 0,2$ ppm, gilt $\delta \approx w_{III}\delta_{III}$. Wenn man annimmt, daß die N⁺-H-Abstände, die paramagnetische Abschirmung und die Anregungsenergie im (Pyridin-H)⁺-Ion und in der Struktur III praktisch gleich sind, kann man δ_{III} zu 123 ± 11 ppm [Verschiebung des (Pyridin-H)⁺-Signals gegenüber dem des freien Pyridins] annehmen. Es folgt $w_{III} = 7 \pm 3\%$, was befriedigend mit dem Wert der Tabelle übereinstimmt. Eine Struktur III wurde bislang nur angenommen, aber nie bewiesen. / Tetrahedron Letters 1965, 111 / -Jg. [Rd 242]

[1] Vergleichswerte nach C. A. Coulson u. U. Danielsson, Ark. Fysik 8, 239, 245 (1954).