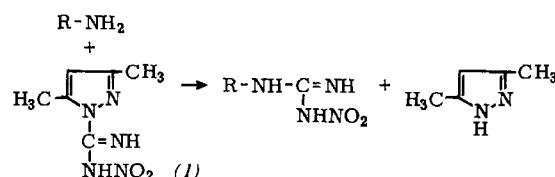


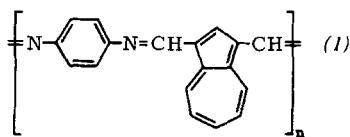
Für die Nitroguanidierung von Proteinen eignet sich nach *A. Habeeb* das 1-Nitroguanyl-3,5-dimethylpyrazol (1). Eine 0,025 M Lösung von (1) nitroguanidiert beispielsweise die freien Aminogruppen von Rinder-serumalbumin (1-proz. wäßrige Lösung) bei pH = 9,5 und Zimmertemperatur nahezu vollständig, ohne daß eine Reaktion an den funktionellen Gruppen der Tyrosin-, Tryptophan- und Histidinreste eintritt. Die Nitroguanidierung ist eine wichtige Methode für



gezielte Veränderungen von Enzymmolekülen. Bisher wurde anstelle von (1) S-Methyl-1-nitro-isothioharnstoff verwendet, der aber nicht quantitativ mit den freien Aminogruppen reagiert. (1) wurde aus Nitro-aminoguanidin und Acetylaceton synthetisiert. / *Biochim. biophysica Acta* 93, 533 (1964) / -Hö.

[Rd 261]

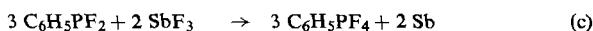
Poly-azomethine mit dem Azulenrest in der Hauptkette erhielten *S. S. Stivala, G. R. Sacco* und *L. Reich* aus Azulen-1,3-dialdehyd und z.B. 1,6-Hexamethylendiamin, 1,4-Diaminobenzol, 4,4'-Diaminobiphenyl, 1,5-Diaminonaphthalin. Die Reaktionspartner werden in Dimethylformamid zunächst 8 Std. auf 100 °C und nach Entfernen des Lösungsmittels weitere 4 Std. auf 250 °C erhitzt. Die Polymeren [z.B. (1)] lösen sich nur sehr wenig in konzentrierter H₂SO₄ oder in



Ameisensäure und sind im Vakuum bis 400 °C stabil. Dies bestätigt die Annahme, daß der Azulenrest auf Grund seiner in der Größenordnung des Benzols liegenden Resonanzenergie Polymeren die gleiche Thermostabilität verleiht wie der Phenylrest selbst. / *J. Polymer Sci., Polymer Letters*, B 2, 943 (1964) / -Hl.

[Rd 270]

Reines Phenyl-difluorophosphin, C₆H₅PF₂, wurde von *R. Schmutzler* aus C₆H₅PCl₂ mit einer Natriumfluorid-Suspension in Tetramethylsulfon bei 180 °C hergestellt und durch Vakuumdestillation abgetrennt (Kp = 31 °C/11 Torr). Die unangenehm riechende, Glas nicht angreifende Verbindung reagiert an Luft langsam zu C₆H₅POF₂, ist jedoch nicht selbstentzündlich; im Gegensatz zu CH₃PF₂ [siehe Gl. (a)] disproportioniert C₆H₅PF₂ unter Normalbedingungen nicht. Die Identität des C₆H₅PF₂ wurde durch chem. Analyse und durch ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren gesichert. C₆H₅PF₂ reagiert als



starker π -Elektronendonator mit Carbonyl-Komplexen gemäß Gl. (b). Die Redoxreaktion (c) verläuft völlig stöchiometrisch. Einer früher als C₆H₅PF₂ beschriebenen Verbindung (Kp = 64–70 °C) [1] kommt diese Formel offensichtlich nicht zu. / *Chem. Ber.* 98, 552 (1965) / -Gn. [Rd 271]

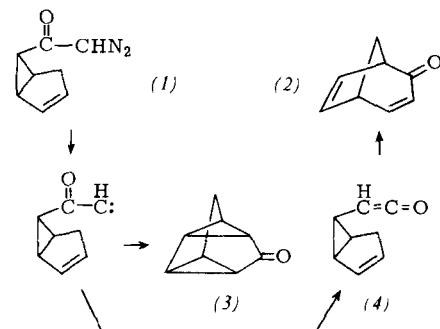
[1] *V. N. Kulakova et al.*, *J. allg. Chem. (russ.)* 29, 3957 (1959).

Säuredisssoziationskonstanten acider Kohlenwasserstoffe im pK-Bereich 18–34 wurden von *A. Streitwieser jr., J. I. Brauman, J. H. Hammons* und *A. H. Pudjaatmaka* in Cyclohexylamin gemessen. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Kohlenwasserstoffe und ihrer Carbanionen für die Umanionierung wurden spektrophotometrisch ermittelt (das Lambert-Beersche Gesetz ist erfüllt!). Die Gleichgewichte wurden so



eingestellt, daß meßbare Konzentrationen aller vier Komponenten vorlagen. Das Verfahren ist anwendbar, wenn Anion und korrespondierende Säure spektroskopisch deutlich zu unterscheiden sind. Als Standard mit bekanntem pK-Wert (18,5 ± 0,1 in wäßrigem Sulfolan) diente 9-Phenyl-fluoren. Für Fluoren, Triphenylmethan und Diphenylmethan ergaben sich so die pK-Werte 22,9; 32,5 und 34,1, reproduzierbar auf ± 0,2 pK-Einheiten. / *J. Amer. chem. Soc.* 87, 384 (1965) / -Eb. [Rd 273]

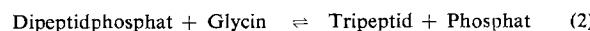
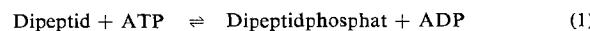
Eine ungewöhnliche Valenzisomerisierung beobachteten *P. K. Freeman* und *D. G. Kuper*. Photolyse von endo-6-Diazomethylcarbonyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (1) (erhalten aus dem Säurechlorid von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbonsäure und Diazomethan) in 1,5-proz. Tetrahydrofuranlösung liefert das bicyclische Keton (2), entstanden durch Valenzisomerisierung (Cope-Umlagerung) der Keten-Zwischenstufe (4), die durch Wolffsche Umlagerung von (1) gebildet wird. Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on (2) ist das Hauptprodukt. Daneben entsteht das tetracyclische Keton (3), Tetracyclo[3.3.0.04.6.0.2.8]octan-3-on, durch intramolekulare carbenoide Addition an die Doppelbindung auf Kosten der Wolffschen Umlagerung (Gesamtketonausbeute 50%). Das Keton (3) ist erst kürzlich von *Lebel* synthetisiert worden und ferner aus dem Diazoketon durch Erhitzen einer 1-proz. benzolischen Lö-



sung mit Cu-Pulver in 30 % Ausbeute herstellbar. / *Chem. and Ind.* 1965, 424, 425 / -Ma. [Rd 285]

Eine Massentabelle von Molekülen und Molekülbruchstücken zur Identifikation von Verbindungen durch die hochauflösende Massenspektrometrie stellten *D. D. Tunnicliff, P. A. Wadsworth* und *D. O. Schissler* zusammen. Mit Hilfe einer elektronischen Rechenanlage wurden die Summenformeln der möglichen Kombinationen von Elementen (und ihrer häufiger vorkommenden Isotope) in zwei Tabellen nach steigender Masse geordnet. In der ersten Tabelle (215781 Posten) sind Kombinationen der Elemente C, H, O und N bis zur Massenzahl 600 enthalten, in der zweiten (545017 Posten) ausgewählte Kombinationen der Elemente C, H, O, N, F, Cl, Br, J, S, P, Si, B, Ga, Fe, Sn, Al mit Massenzahlen bis 400. / *Analytic. Chemistry* 37, 543 (1965) / -Hz. [Rd 311]

Dipeptidphosphat als Zwischenprodukt bei der enzymatischen Tripeptidsynthese wiesen *J. S. Nishimura, E. A. Dodd* und *A. Meister* nach. γ -L-Glutamyl-L- α -aminobutyrylphosphat ist Zwischenprodukt bei der Synthese der Ophthalminsäure (γ -Glutamyl- α -aminobutyrylglycin), die von der Glutathion-synthetase aus Hefe katalysiert wird. Die Reaktion läuft in zwei Schritten ab:



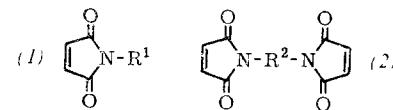
Beide Reaktionen werden vom Enzym katalysiert, das Zwischenprodukt bleibt enzymgebunden. Vier von der Glutathion-synthetase katalysierte Reaktionen beweisen den Gesamtablauf: (a) Bildung von Dipeptidhydroxamsäure aus dem Dipeptid, ATP und Hydroxylamin. (b) Bildung der Dipeptidhydroxamsäure aus dem Tripeptid und Hydroxylamin in Gegenwart von Phosphat oder Arsenat. (c) Austausch zwischen freiem und im Tripeptid gebundenem Glycin. (d) Spaltung des Tripeptids in das Dipeptid in Anwesenheit von Arsenat. Die Reaktionen (b)–(d) benötigen katalytische Mengen ADP, das anscheinend Bestandteil des aktiven Enzym-Substrat-Komplexes ist. γ -L-Glutamyl-L- α -aminobutyrylphosphat wurde synthetisch aus N-Carbobenzoxy- α -benzyl- γ -L-glutamyl-L- α -aminobuttersäure und Phosphorsäure in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid dargestellt. Seine Rolle als Zwischenprodukt wurde durch Einsatz in die Enzymreaktion sichergestellt: Im Ablauf der Reaktion (2) wird daraus mit Glycin das Tripeptid gebildet, die Rückreaktion der Gleichung (1) führt bei Zusatz von ADP zur Bildung von ATP und Dipeptid. / *J. biol. Chemistry* 239, 2553 (1964) / –Hö. [Rd 265]

Eine verbesserte Apparatur zur trägerfreien kontinuierlichen Elektrophorese beschreibt *K. Hannig*. In der im Gegensatz zu früheren Anordnungen senkrecht stehenden Elektrophoresekammer (48·48 cm², 0,5 mm Schichtdicke) wird mit sechs Zuleitungen am oberen und 50 Ableitungen am unteren Rand ein gleichmäßiger Pufferstrom senkrecht zum elektrischen Feld erzeugt. Die Substanzlösung kann nahe dem oberen Rand an mehreren Stellen kontinuierlich dem Pufferstrom beigegeben werden. Bisher verhinderte das Problem ungleichmäßiger Kühlung die erwünschte Senkrechtstellung der Kammer, da geringste Temperaturunterschiede durch Konvektion zur Störung des laminaren Pufferstroms führten. Diese Schwierigkeit konnte dadurch überwunden werden, daß die Rückwand der Kammer gleichmäßig mit Peltier-Batterien belegt wurde. Man arbeitet bei etwa 2500 V und etwa 160 mA. – Die Apparatur erlaubt die kontinuierliche Auf trennung von Proteinen selbst dann, wenn sich die zu trennenden Moleküle nur um eine Ladungseinheit unterscheiden. Durch die senkrechte Aufstellung konnte der Anwendungsbereich auf Partikel erweitert werden, die bei der waagerechten Aufstellung auf die untere Begrenzungsplatte sedimentierten und dadurch die Trennung störten. Es gelang, Zellbestandteile (z. B. Chloroplasten, Mitochondrien, Kerne und Kernfragmente aus Spinatblättern) und ganze Zellen (z. B. Menschen- von Kaninchenerthrozyten, Walker-Ascites-Tumorzellen von Leukocyten) sauber zu trennen. Die Fraktionen zeigten im Elektronenmikroskop ausgezeichnete Homogenität. Es können sogar Virusmutanten getrennt werden. / *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* 338, 211, 278 (1964) / –Hö. [Rd 266]

Die Skraupsche Chinolinsynthese wurde von *M. Wahren* daraufhin untersucht, wie sich der Stickstoff aus den Reaktionspartnern Anilin und Nitrobenzol auf die Reaktionsprodukte verteilt. Nach allgemeiner Auffassung soll die als Dehydrierungsgens für das intermediaire Dihydrochinolin eingesetzte Nitroverbindung zum Anilin-Derivat reduziert werden und als zusätzliches „Ausgangsprodukt“ reagieren. Die Ansätze mit ^{15}N -markiertem Nitrobenzol oder Anilin wurden in fünf Fraktionen aufgearbeitet: nicht umgesetztes Nitrobenzol, Anilin, Chinolin, Harz (Rückstand der Wasser-

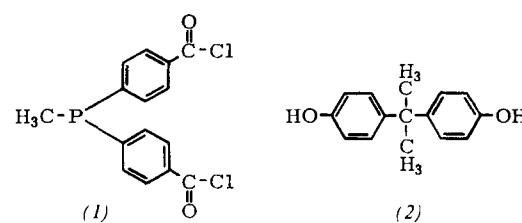
dampfdestillation der Basen) und Rest (Mutterlaugen etc., mit undefinierter Zusammensetzung). Die Stickstoffbestimmungen nach *Kjeldahl* und die massenspektroskopisch ermittelten ^{15}N -Häufigkeiten im N_2 führten zu folgendem Ergebnis: Entgegen der bisherigen Auffassung enthalten nur rund 2% des Chinolins Stickstoff aus dem Nitrobenzol (der Prozentsatz steigt mit dem Umsetzungsgrad langsam an. Im Anilin der Reaktionsmischung ist stets mehr Stickstoff aus dem Nitrobenzol vorhanden als im Chinolin, so daß der Einbau sehr wahrscheinlich über das Anilin vor sich geht). Über 90% des Nitrobenzol-Stickstoffs sind in den Fraktionen Nitrobenzol und Harz enthalten, nach vollständiger Reaktion überwiegend im Harz, und zwar größtenteils in funktionellen Gruppen mit N–N- oder N–O-Bindungen. – Für die Darstellung von ^{15}N -Chinolinen aus ^{15}N -Anilinen kann man also unmarkiertes Nitrobenzol verwenden. / *Tetrahedron* 20, 2773 (1964) / –Bi. [Rd 267]

Die Vulkanisierung von Styrol-Butadien-Copolymeren mit Maleinimiden des Typs (1) und (2) ist nach *P. O. Tawney, W. J. Wenisch, S. van der Burg* und *D. I. Relyea* mit Peroxyden und Schwefelbeschleunigern vom Thiazoltyp möglich. Die Vernetzungsaktivität von (1) und (2) hängt in hohem



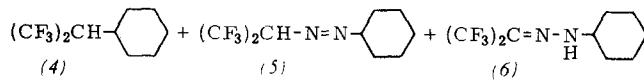
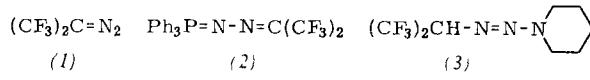
Maße von den Resten R¹ (z. B. 4-Äthoxyphenyl > 3-Chlorphenyl > 2-Nitrophenyl) und R² (z. B. m-Phenylen > 1,2-(p,p'-Diphenyl)-äthylen- > 4,4'-Biphenyl) ab. Beispielsweise werden 100 Teile Styrol-Butadien(24:76)-Copolymer, 0,85 Teile N,N'-Phenylendimaleinimid und 0,7 Teile Dimethylperoxyd (40% Aktivität) 22 min bei 155 °C vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats sind unabhängig von der Vulkanisationstemperatur. Im Gegensatz zur Schwefelvulkanisation beeinflussen die Maleinimidvulkanisationssysteme die Kristallisationsfähigkeit der Elastomeren bei der Dehnung nicht merklich. Maleinimide des Typs (1), in denen R¹ z. B. SCCl_3 oder $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ist, eignen sich als selbstbeschleunigende Vulkanisationsmittel oder als Klebstoffe. / *J. appl. Polymer Sci.* 8, 2281 (1964) / –Hl. [Rd 268]

Die Synthese von phosphorhaltigen Polyamiden durch Grenzflächen-Polykondensation beschreiben *V. V. Korshak, S. V. Vinogradov* und *U Ban-Yuan*. Die Reaktion wird in 0,05 N chloroformischer Lösung unter intensivem Rühren (6000 Umdr./min) vorgenommen. Aus Bis-(p-chlorcarbonylphenyl)-methylphosphin (1) mit 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan (Dian) (2) und Hexamethylenediamin (z. B. 1:0,5:0,5) erhält man ein Polyamid ($\eta_r = 0,43$, in Trikresol, Erweichungspunkt ≈ 160 °C), dessen Stickstoffgehalt nahezu dem der



Monomerenmischung entspricht. Die Löslichkeit der Polyamide in Dioxan/CCl₄ hängt von den Monomerenverhältnissen in der Ausgangsmischung ab und fällt mit steigender Hexamethylenediamin-Konzentration. Da bei der Grenzflächen-Polykondensation die Polymerausbeute von der Oberflächengröße abhängt, steigen die Ausbeuten mit wachsender Rührgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird mehr Hexamethylenediamin eingebaut, das offenbar reaktionsfähiger ist als das Dian (2). / *Polymer Sci. USSR* 5, 18 (1964) / –Hl. [Rd 269]

Bis-(trifluormethyl)-diazomethan (1), die erste perfluorierte Diazoverbindung, synthetisierten *D. M. Gale, W. J. Middleton* und *C. G. Krespan* durch Pb-Tetraacetat-Oxydation des Hydrazons in Benzonitril. Die blaßgelbe Verbindung (1), $K_p = 12-13^\circ\text{C}$, ist bei -78°C lange haltbar, zersetzt sich aber bei Raumtemperatur langsam unter N_2 -Abspaltung. Mit Triphenylphosphin gibt (1) das Phosphazin (2), mit Piperidin das Triazen (3), beim Erhitzen mit Benzol auf 200°C (8 Std.) 7,7-Bis-(trifluormethyl)-1,3,5-cycloheptatrien (88%).



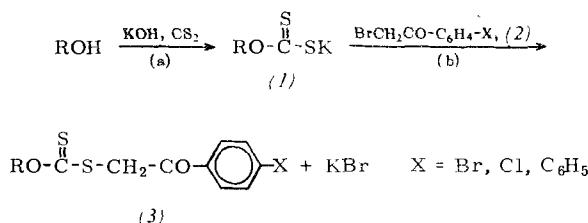
und Hexafluorisopropylbenzol (12%), Gesamtausbeute 70%, bei Pyrolyse ($150-200^\circ\text{C}$) über Quarz in Helium Hexafluorpropen und Tetrakis-(trifluormethyl)-äthylen. Erhitzen in Cyclohexan auf 150°C (8 Std.) führt zum Hexafluorisopropylcyclohexan (4) (12%) sowie zu den Verbindungen (5) und (6) (52 bzw. 36%), die wahrscheinlich durch eine Radikalkettenreaktion entstehen. / *J. Amer. chem. Soc.* 87, 657 (1965) / -Ma.

[Rd 291]

Die biologische C-Methylierung durch Methionin untersuchten *E. Lederer* et al. Sie fanden, daß nur zwei Wasserstoffatome der Methylgruppe auf den Acceptor übertragen werden. Die Herkunft der 10-Methylgruppe der Tuberculostearinsäure und der 28-Methylgruppe des Ergosterins aus dem Methionin ist bekannt. *Lederer* et al. züchteten *Mycobacterium smegmatis* in Gegenwart von 100 mg/l Methionin, das an der Methylgruppe trideuteriert war. Aus den Bakterien wurde die Tuberculostearinsäure isoliert und massenspektrographisch auf ihren Deuteriumgehalt untersucht. Sie enthielt nur zwei Deuteriumatome. Damit stimmte das Ergebnis der massenspektrographischen Analyse von Ergosterin überein, das aus entsprechend gezüchteten *Neurospora crasse* isoliert war. Die Analysen ergaben so genau einen Gehalt von zwei Deuteriumatomen, daß Isotopenaustausch und -verdünnung als Grund für den Deuteriumverlust ausscheiden. Zudem wird die Methioninsynthese der Bakterien durch den hohen Methionin gehalt des Mediums so gut wie vollständig unterdrückt. Es ist nicht bekannt, welche Zwischenstufe der Transmethylierung die Protonen verliert. / *Biochemistry* 4, 347 (1965) / -Hö.

[Rd 304]

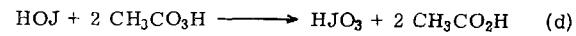
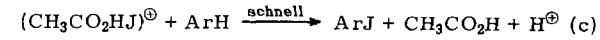
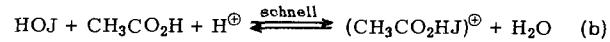
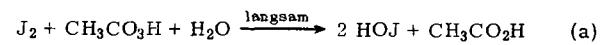
Die Charakterisierung primärer und sekundärer Alkohole in Form ihrer O-Alkyl-S-phenacyldithiocarbonate (3) beschrieben *J. Berger* und *J. Uldall*. Sie wandelten die Kaliumxanthogenate (1) in die Phenacyl-Derivate (3) um, die gut kristallisieren und saubere Schmelzpunkte zeigen – ein Vorzug gegenüber den Xanthogenaten.



In Aceton fällt KBr aus und Reaktion (b) wird praktisch vollständig. Bei Zusatz von Wasser geht KBr wieder in Lösung, und (3) fällt aus. Man löst z. B. 4 mMol (1) in 10 ml Aceton und 1-3 ml Wasser und setzt 3,6 mMol (1,0 g) p-Bromphenacylbromid [(2), X = Br] in 10 ml Aceton hinzu. Nach 5 min fügt man Wasser zu und schüttelt kräftig durch. (3), X = Br,

wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert (sogleich gute Schmelzpunkte und C-H-Analysen). ROH = Methanol führt zu (3), R = CH₃, X = Br, vom Fp = 94-95°C. In einigen Fällen wird Polymorphie beobachtet. Das Verfahren läßt sich im Mikromaßstab bis herab zu 5 mg (1) anwenden. / *Acta chem. scand.* 18, 1353 (1964) / -Eb. [Rd 235]

Für die Jodierung aromatischer Verbindungen mit Jod/Peroxyessigsäure in Eisessig [1] leiteten *Y. Ogata* und *K. Nakajima* den Reaktionsmechanismus ab, aus dem Einfluß der Acidität, der Temperatur, des Lösungsmittels und der Persäure auf die Aryljodid-Ausbeute hervorgehen. Gl. (a)-(d). Die Gesamtgeschwindigkeit der Jodierung ist vom pH-Wert und der Konzentration der aromatischen Komponente unabhängig; sie wird vielmehr durch die Geschwindigkeit der (pH-unabhängigen) Reaktion von Jod mit Peroxyessigsäure bestimmt. Da aber ein H₂SO₄-Zusatz eine Ausbeutesteigerung bewirkt (für Benzol von 60,9 auf 77,3% Jodbenzol; Molverhältnis [H₂SO₄]/[J₂] = 1,23; 160 min bei 70°C), ist auf eine Protierung des Jodierungsagens zu schließen. Andererseits sinkt die Jodbenzol-Ausbeute auf 1,3%, wenn man Peroxyessigsäure/Eisessig durch Peroxybenzoësäure/Chloroform ersetzt (270 min bei 60°C; schwach wirksames Agens ist möglicherweise J₂O; Hauptprodukt ist HJO₃). Mit einem Eisessig-Zusatz entstehen dagegen bis zu 5% Jodbenzol (Molverhältnis [CH₃CO₂H]/[J₂] = 11). Die entscheidende Bedeutung der Peroxyessigsäure beruht auf der Bildung von Acetylhypojodit; das den Aromaten elektrophil angreifende Agens dürfte das protonierte Acetylhypojodit (CH₃CO₂HJ)[⊕] sein.



[ArH = Benzol, Toluol, m-Xylol, Cumol, Anisol, Naphthalin, Chlor- und Bromnaphthalin, Benzoesäure; Ausb.: 35 bis 84,6% ArJ, (90-330 min bei 50-90°C)]. / *Tetrahedron* 20, 2751 (1964) / -Bi. [Rd 277]

Reversible Konformationsänderungen am Myoglobin des Pottwals und am Apomyoglobin wiesen *S. C. Harrison* und *E. R. Blout* durch die optische Rotationsdispersion nach. Aus dem Myoglobin (Mb) kann die Hämgruppe durch Behandeln mit Aceton bei niedrigem pH-Wert entfernt werden. Dabei nimmt der Helix-Gehalt von 60% (Mb) auf 51% (Apo-Mb) ab. Den Rotationsdispersionswerten kann entnommen werden, daß sich der überwiegende Teil der Apo-Mb-Helixbereiche so verhält, als befände er sich im organischen Lösungsmittel und nicht in Wasser, in dem die Messungen durchgeführt wurden. Die Betrachtung des Mb-Strukturmodells von Kendrew bestätigt, daß die Helixbereiche durch Einschluß in das globuläre Protein z. T. in hydrophober Umgebung liegen. In 8M Harnstoff ist das Apo-Mb vollständig entfaltet, es hat keine Helixbereiche mehr. Jetzt entsprechen die Meßwerte einer vollständig in wäßrigem Medium liegenden Peptidkette. Entfernung des Harnstoffs durch Dialyse führt wieder zu 48% Helixgehalt. Das so entstandene Apo-Mb kombiniert zu 100% mit Häm zu Mb, das von nativem Mb nicht zu unterscheiden ist. Die Reversibilität der Konformationsänderungen ist nicht zuletzt deshalb interessant, weil das Mb keine Disulfidbrücken und Thiol-Seitenketten enthält. Die Ergebnisse stützen die thermodynamische Hypothese der Bildung der Protein-Tertiärstruktur. / *J. biol. Chemistry* 240, 299 (1965) / -Hö. [Rd 302]

[1] *Y. Ogata* u. *K. Nakajima*, *Tetrahedron* 20, 43 (1964); vgl. *Angew. Chem.* 76, 507 (1964).