

Der von der Österreichischen Biochemischen Gesellschaft organisierte Kongreß fand vom 21. bis 24. April 1965 unter der Leitung von O. Hoffmann-Ostenhof in Wien statt. Drei Kolloquien, „Antikörper gegen biologisch aktive Moleküle“, „Cyclite und Phosphoinositide“ und „Biosynthese aromatischer Verbindungen“, wurden abgehalten. Ein Symposium befaßte sich mit Struktur und Funktion der Ribonucleinsäure. Darüber hinaus kam in vielen Einzelvorträgen der Fortschritt in der Biochemie zum Ausdruck. Es wurden etwa 500 Vorträge gehalten, aus denen im folgenden einige Ergebnisse dargestellt werden.

## Antikörper gegen biologisch aktive Moleküle

M. R. Pollock (England) untersuchte den Einfluß spezifischer Antikörper auf die biologischen Aktivitäten von bakteriellen Penicillinasen des Wildtyps von *Bacillus licheniformis* und ihrer durch Mutation veränderten Analogen. Die mutierten Penicillinaseproteine („Muteine“) sollen sich von der Wildtyp-Penicillinase nur durch eine Aminosäure unterscheiden (Punktmutation). Die Aktivität ist in den meisten Fällen im Vergleich zur Wildtyp-Penicillinase verringert. Die „Muteine“ werden durch Anti-Wildtyp-Penicillinase-Antiserum präzipitiert. Dabei nimmt die Aktivität zu, sie gleicht sich der des Präzipitates aus Wildtypenzym mit dem gleichen Antiserum an. Es wird vermutet, daß die Aktivitätsabnahme des „Muteins“ auf einer durch die abgewandelte Primärstruktur bedingten Konformationsänderung beruht, die bei Umsetzung mit dem Antikörper zum Teil wieder aufgehoben wird.

D. Glässer und M. John (Deutschland) konnten durch intravenöse Injektion von kristallisierter Leucinaminopeptidase aus Rinderaugenlinsen bei Mäusen und Kaninchen eine mehrhundertfache Erhöhung der Aktivität dieses Enzyms im Serum beobachten, ohne daß toxische Reaktionen auftraten. Durch Reinjektionen konnte der kontinuierlich abfallende Aktivitätsspiegel nicht aufrechterhalten werden. Es wird die Bildung von Antikörpern angenommen, die gegen das aktive Zentrum der injizierten Leucinaminopeptidase gerichtet sind.

Ein von I. Trautschold, E. Werle und A. Schmal (Deutschland) aus den Speicheldrüsen der Maus isoliertes Enzym spaltet wie das Renin der Niere aus dem Angiotensinogen des Blutplasmas Angiotensin I ab. In Ratten gewonnene Antikörper gegen dieses Enzym inaktivieren auch das Renin der Mäuseniere. Die Enzyme aus Niere und Speicheldrüse haben demnach den gleichen Spezifitätsbereich und auch identische Antigen-Determinanten.

## Cyclite und Phosphoinositide

F. Eisenberg jr. (USA) berichtete über die Biosynthese des Inosits im Säugetier. Aus Versuchen an Ratten wird geschlossen, daß sie sich in den Tubuli der Hoden abspielt. Die Samenflüssigkeit enthält 1 % Inosit, dessen Funktion bisher unbekannt ist. Mit verschiedenartig  $^{14}\text{C}$ -markierter Glucose ließ sich zeigen, daß Inosit durch Cyclisierung der intakten Hexoseeinheit gebildet wird. Glucose-6-phosphat ist wahrscheinlich ein Zwischenprodukt der Biosynthese. Meso-Inosit-1-phosphat wird als weiteres Zwischenprodukt postuliert.

H. Kindl (Österreich) befaßte sich mit der Biosynthese des meso-Inosits in Mikroorganismen und höheren Pflanzen. Es konnte mit verschiedenartig  $^{14}\text{C}$ -markierter Glucose gezeigt werden, daß D-Glucose ohne Fragmentierung in meso-Inosit umgewandelt wird, wobei C-1 der Glucose C-6 des meso-Inosits wird [1]. Möglicherweise wird meso-Inosit über D-

[1] H. Kindl u. O. Hoffmann-Ostenhof, Biochem. Z. 339, 374 (1964).

Glucose-6-phosphat, meso-Inosose(2)-1-phosphat und meso-Inosit-1-phosphat gebildet.

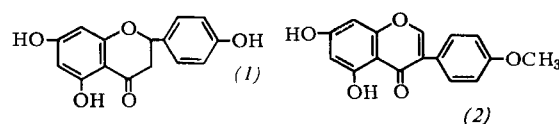
Nach den bisherigen Untersuchungen verläuft die Biosynthese aller natürlichen Hexahydroxycyclohexane und ihrer Methyläther über meso-Inosit oder eine daraus gebildete Verbindung, wie O. Hoffmann-Ostenhof (Österreich) in einem Überblick über die Biosynthese der anderen Cyclite zeigte. So wird in *Trifolium incarnatum* markierter meso-Inosit in D-Inosit und den Methyläther D-Pinit eingebaut. Bei einer *Artemisia*-Art erfolgt entsprechend der Einbau in L-Inosit und die Methyläther L-Quebrachit und L-Pinit. In *Calicanthus occidentalis* dient meso-Inosit als direkte Vorstufe für Scyllit. Für Pentahydroxy-cyclohexane, z. B. L-Viburnit und D-Quercit, kann ein unabhängiger Biosyntheseweg nicht ausgeschlossen werden.

Über den Stoffwechsel und die Funktion der Polyphosphoinositide berichtete R. M. C. Dawson (England). Die Phosphatgruppen der im Gehirn vorkommenden Di- und Triphosphoinositide werden im Stoffwechsel rasch umgesetzt, wie sich mit radioaktivem Phosphat nachweisen ließ. Die Triphosphoinositide besitzen eine höhere Affinität zum Ca als zum Mg. Es wird vermutet, daß diese Verbindungen bei der Kontrolle der Permeabilität bestimmter Gebiete der Nervenmembran für einwertige Ionen, besonders Kalium, eine Rolle spielen.

## Biosynthese aromatischer Verbindungen

Über 100 Cumarine sind bekannt, die fast alle von höheren Pflanzen gebildet werden (S. A. Brown, Canada). Wahrscheinlich kommt der Grundkörper Cumarin in der intakten Zelle nicht in freier Form vor, sondern als phenolisches Glucosid der cis-o-Hydroxyzimtsäure. Bei der Zerstörung der Zellen wird das Glucosid durch eine spezifische Glucosidase hydrolysiert, das freie Phenol lactonisiert zum Cumarin. Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen zeigten, daß die Biosynthese über Shikimisäure, Phenylalanin, trans-Zimtsäure, trans-o-Hydroxyzimtsäure, o-Cumarylglucosid zum o-Cumarinylglucosid verläuft. 7-Hydroxycumarin und seine Abkömmlinge treten ebenfalls in Form von Glucosiden in der Zelle auf. Ihre Biosynthese erfolgt über trans-p-Hydroxyzimtsäure, so daß andere Enzymsysteme als bei der Biosynthese des Cumarins selbst erforderlich sind. Daraus erklärt sich, daß man Cumarin und 7-Hydroxycumarine selten vergesellschaftet vorfindet.

H. Grisebach und Mitarbeiter (Deutschland) konnten zeigen, daß Enzymextrakte der Kichererbse und der Petersilie Zimtsäure oder p-Hydroxyzimtsäure zur Flavonoidbiosynthese aktivieren. Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Verbindungen ergaben, daß in Rotkohlpflanzen 5,7,4'-Trihydroxyflavanon (1) unverändert in das Cyanidin eingebaut wird. (1) dient



in der Kichererbse zum Aufbau von Biochanin-A (5,7-Dihydroxy-4'-methoxyisoflavon) (2). An *Chaemocypris obtusa* ließ sich zeigen, daß Flavanonele durch direkte Oxydation von Flavanonen und nicht über Flavanole gebildet werden. In jungen Teeblättern treten Chalcone als Vorstufen der Catechine auf.

Die Untersuchungen von G. Billek und A. Schimpl (Österreich) bestätigten die Hypothese, daß sich die Biosynthese aller natürlichen Stilbene durch Kondensation einer Phenylpropanvorstufe mit drei Acetateinheiten abspielt. Die Phenyl-

propanvorstufen sind wahrscheinlich die entsprechenden Zimtsäuren, die vor der Kondensation zu den Stilbenen hydroxyliert werden. Unklar bleibt die Biosynthese von 4-Hydroxy- und 4-Methoxystilben, die in *Pinus excelsa* im Himalayagebiet vorkommen sollen, in europäischen Exemplaren von *Pinus excelsa* aber nicht nachgewiesen werden konnten.

Nach Befunden von R. Azerad, R. Bleiler-Hill und E. Lederer (Frankreich) wird in zellfreien Extrakten von *Mycobacterium phlei* die Radioaktivität von [ $^{14}\text{CH}_3$ ]-L-Methionin in Position 2 des Naphthochinonteils von Vitamin K<sub>2</sub> eingebaut. ATP und MgCl<sub>2</sub> sind dazu erforderlich. [ $^{14}\text{C}$ ]-Tyrosin wird nicht eingebaut.

M. H. Zenk (Deutschland) berichtete über die Biosynthese von C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Verbindungen, die sich von C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Verbindungen wie Phenylalanin oder Zimtsäure ableiten. C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Säuren entstehen durch  $\beta$ -Oxydation von C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Säuren, die vermutlich vorher hydroxyliert oder methoxyliert werden. C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Aldehyde werden auch aus C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Verbindungen und nicht aus C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Säuren gebildet, wie am Beispiel des Vanillins gezeigt wurde. Salicylalkohol entsteht besonders gut aus o-Hydroxyzimtsäure, dabei wird Acetyl-CoA frei, das mit CO<sub>2</sub> Malonyl-CoA liefert. Diese Verbindung bildet mit Tryptophan Malonyl-tryptophan.

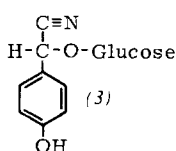
*Mycobacterium smegmatis* akkumuliert in Fe-freiem Medium bevorzugt Salicylsäure, wie C. Ratledge (Irland) zeigen konnte. Die Ausbeute an Salicylsäure kann durch Gaben von Shikimisäure gesteigert werden. Außerdem werden Anthranilsäure, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure und p-Hydroxyphenylessigsäure akkumuliert. Die Bildung von Salicylsäure aus Shikimisäure wird postuliert. In zellfreien Extrakten konnte durch Gabe von Shikimisäure allerdings nur die Bildung von Anthranilsäure nachgewiesen werden. Eine Hypothese für die Biosynthese der Anthranilsäure wurde formuliert, wobei als unmittelbares Vorprodukt N-Pyruvylanthranilsäure angenommen wird.

Durch Mikroorganismen ist die Aromatisierung von Steroiden möglich (K. Schubert, Deutschland). So läßt sich mit *Mycobacterium smegmatis* eine Vollaromatisierung erreichen, während mit einer *Nocardia*-Species nur eine teilweise Aromatisierung eintritt.

K. Mothes (Deutschland) wies in seinem Überblick über die Bildung aromatischer Systeme in Alkaloiden vor allem darauf hin, daß der Weg zum gleichen aromatischen System in verschiedenen Pflanzen ganz unterschiedlich sein kann. So kann die Nicotinsäure z. B. aus Tryptophan oder aus Asparaginsäure gebildet werden. Entsprechendes gilt für die Biosynthese von Anabasin und Chinolin. — Anthranilsäure kann aus Shikimisäure entstehen, aber auch durch Abbau von Tryptophan gebildet werden. — Der Stickstoff von Heterocyclen wird von Vorstufen mit Aminosäurecharakter gebildet und nicht von Ammoniak.

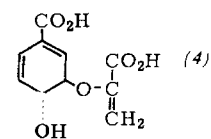
Shikimisäure, Glucose und Phenylalanin werden zur Biosynthese des Aglykons von C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Thioglucosiden verwendet (E. W. Underhill und L. R. Wetter, Canada). Der höchste Einbau wurde mit 3-Benzyläpfelsäure erzielt, so daß diese Verbindung als Zwischenprodukt der Biosynthese postuliert wird.

G. H. N. Towers und Mitarbeiter (Canada) vermuten, daß die Biosynthese des Taxiphyllins (3) (D-p-Hydroxymandelsäurenitril- $\beta$ -D-glucopyranosid) vom intakten Tyrosin ausgeht, da



diese Verbindung sowohl  $^{14}\text{C}$ - als auch  $^{15}\text{N}$ -markiert eingebaut wird. Auch  $\beta$ -(p-Hydroxyphenyl)-milchsäure und in geringerem Maße  $\beta$ -(p-Hydroxyphenyl)-serin werden verwendet. F. Lingens (Deutschland) konnte zeigen, daß Chorisminsäure (4) besonders dann akkumuliert wird, wenn man (try<sup>-</sup>)-

Mutanten von *Saccharomyces cerevisiae* p-Fluorphenylalanin oder (phen<sup>-</sup>, tyr<sup>-</sup>)-Mutanten 4-Methyltryptophan, 6-Diazo-5-oxonorleucin oder Albizziin ( $\alpha$ -Amino- $\beta$ -ureidopropionsäure) zusetzt. Hierdurch wird die Bildung von Ausweichprodukten in die freien Zweige der Synthesekette weitgehend



unterdrückt. — Mit [Phenyl- $^{14}\text{C}$ ]-Tryptophan wurden mehrere Mikroorganismen auf ihre Fähigkeiten geprüft, Tryptophan in Nicotinsäure umzuwandeln. Bei Phycomyceten wird Tryptophan als Ausgangsmaterial für Nicotinsäure dann verwendet, wenn die Lysin-Biosynthese über  $\alpha$ -Aminoadipinsäure verläuft. Entsteht Lysin dagegen über  $\alpha$ - $\epsilon$ -Diaminopimelinsäure, so dient Tryptophan nicht als Vorstufe der Nicotinsäure.

P. O. Larsen (Dänemark) befaßte sich mit der Untersuchung der Biosynthese in m-Stellung carboxylierter aromatischer Aminosäuren in Resedaceen. 1- $^{14}\text{C}$ -Tyrosin wird in L-2-Amino-3-(3-carboxy-4-hydroxyphenyl)-propionsäure eingebaut.

## Ribonucleinsäure — Struktur und Funktion

M. Staehelin (Schweiz) gab einen Überblick über analytische Methoden zur Aufklärung der Struktur von Transfer-RNS. Für die Reindarstellung von t-RNS hat sich die Chromatographie an Sephadex 200 bewährt. Zur Isolierung einer individuellen t-RNS ist die Gegenstromverteilung besonders geeignet. Die Reinheit einer Fraktion wird am besten mit chemischen Methoden geprüft: Kontrolle der Basenzusammensetzung und quantitative Analyse von Nucleotidsequenzen, besonders solcher mit selten vorkommenden Komponenten.

H. G. Zachau (Deutschland) hat mit seinen Mitarbeitern Methoden zur Untersuchung der Primärstruktur der Serin-t-RNS ausgearbeitet. Die Analyse von Oligonucleotidmustern gelingt mit den Spaltprodukten, die aus 5–8 mg RNS mit Pankreas- und T<sub>1</sub>-Ribonuclease entstehen. Der stufenweise Abbau von RNS mit Schlangengift-Phosphodiesterase wurde untersucht. Elf seltene Nucleotide ließen sich in definierten Sequenzen der Serin-t-RNS nachweisen: je ein N(2)-Dimethyl-Gp, 5-Methyl-Cp, rTp, Ip, 2'-O-Methyl-Gp, 2'-O-Methyl-Up und drei  $\Psi$ Up und zwei Nucleotide mit Eigenschaften von 4,5-Dihydro-Up [2]. Es konnten Sequenzen bis zu 23 Nucleotiden festgelegt werden. Einige der seltenen Nucleotide treten in nahe benachbarten Stellungen der Serin-t-RNS auf. Mehrere „Anticodonssequenzen“ wurden gefunden. Die beschriebenen Sequenzen der Serin-t-RNS zeigen wenig Ähnlichkeit mit dem von Cantoni et al. vorgeschlagenen Modell.

Die Proteinsynthese wird beim Einbau von Basenanalogen in die RNS gehemmt, wie D. Grünberger (Tschechoslowakei) an wachsenden *Bacillus cereus*-Zellen (Einbau von 8-Azaguanin) beobachtete. Der Einbau der verschiedenen Aminosäuren wird nicht gleichmäßig gehemmt. Die größte Hemmung läßt sich beim Einbau des Lysins und der Glutaminsäure beobachten. Im Gegensatz zu den in-vivo-Experimenten läuft im ribosomalen System aus mit 8-Azaguanin behandelten *B. cereus*-Zellen der Einbau der Aminosäuren in das Protein ohne Hemmung ab. Hier ist jedoch die Abgabe des gebildeten Proteins von den Ribosomen in den Überstand verringert.

S. Ochoa (USA) zeigte, daß bei der Codon-Anticodon-Wechselwirkung Wasserstoffbrücken angenommen werden

[2] GP = Guanosin-3'-monophosphat; Cp = Cytidin-3'-monophosphat; rTp = Ribose-thymidin-3'-monophosphat; Ip = Inosin-3'-monophosphat; Up = Uridin-3'-monophosphat;  $\Psi$ Up = Pseudo-uridin-3'-monophosphat.

müssen, da in einem zellfreien *E. coli*-System Poly-5-fluoruridylsäure oder Poly-5-methyluridylsäure genau so wie Polyuridylsäure die Polyphenylalanin-Synthese bewirken. Poly-[N(3)-methyluridylsäure] hingegen erwies sich als inaktiv. Diese Verbindung ist nicht in der Lage, mit Polyadenylsäure einen Komplex zu bilden. — Ein weiterer Nachweis für das Vorkommen von 3 Nucleotiden in einem Codon wurde von *H. G. Khorana* mit Hilfe eines Polynucleotids mit einer sich wiederholenden Uridyl-Cytidylsäure-Sequenz [poly(UC)<sub>n</sub>] geführt. Dieses Polynucleotid induziert die zellfreie Synthese eines Polypeptides mit sich wiederholender Serin-Leucin-Sequenz. Nur ein Codon mit einer ungeraden Zahl von Basen (3, 5 usw.) kann solche Copolypeptide ergeben, weil Codons mit geraden Zahlen (2, 4 usw.) identisch wären und nur Homopolypeptide liefern könnten. Auch Experimente mit kurzkettigen (Poly-A-)Nucleotiden führten zur Bildung von Polylysineptiden, deren Länge in Übereinstimmung mit dem Triplet-Code steht. — Weitere Experimente zeigten, daß die m-RNS vom 5'- zum 3'-Ende der Kette abgelesen wird, während sich die Polypeptidbildung vom N-terminalen zum C-terminalen Ende vollzieht: Das Polynucleotid

ApApAp...pApApApC

mit 17–20 Nucleotiden ruft in einem nucleasefreien System die Synthese eines Polypeptides mit 5–6 Lysinresten und einem C-terminalen Asparagin hervor. Die Entfernung des markierten Cytidylsäurerestes durch Perjodat oxydation und Aminolyse unterdrückt den Einbau des Asparagins, während der des Lysins unverändert bleibt. Daraus ergibt sich AAC als ein Codon für Asparagin.

*U. Harding* und *G. Hartmann* (Deutschland) empfehlen zur Fraktionierung von t-RNS die Chromatographie an nicht zu feinkörnigem Hydroxydapatit. Nach Adsorption und stufenweiser Elution mit Phosphatpuffer erhält man die t-RNS in scharfen Gipfeln. Die gesamte Aktivität wird im Eluat zurückerhalten. Die für Phenylalanin spezifische Akzeptoraktivität ließ sich beispielsweise 10- bis 15-fach anreichern.

Über Struktur und Funktion der DNS-abhängigen RNS-Polymerase berichteten *W. Zillig* und Mitarbeiter (Deutschland). Das Enzym aus *E. coli* ließ sich durch differentielle Ultrazentrifugation, Chromatographie an DEAE-Cellulose, Ammoniumsulfat-Fällung und Zentrifugation in einem Rohrzuckergradienten reinigen. Mit Hilfe elektronenmikroskopischer Abbildung der Enzympartikel wird ein Enzymmodell konstruiert, bei dem 6 zylindrische Untereinheiten in Längsrichtung einen zentralen Hohlraum umgeben. Der Enzym-DNS-Komplex wurde ebenfalls elektronenmikroskopisch analysiert.

*M. Bagdasarian* und *M. Ombach* (Polen) konnten die Repression der m-RNS-Synthese durch Histidin in Histidinmangelmutanten von *Salmonella typhimurium* nachweisen. Dereprimierte Kulturen wurden durch Züchtung in Minimalmedium mit N-Formylhistidin erhalten. Bei Zugabe von L-Histidin 1 Minute vor dem Start der Markierung wurde eine 30–40 % Abnahme in der Markierung der m-RNS-Fraktion ermittelt. Eine Operator-Mutante von *S. typhimurium* zeigte keine Repression durch Histidin.

## Verschiedenes

*Celina Janion* und *D. Shugar* (Polen) wiesen nach, daß Hydroxylamin nicht nur mit Cytosin, sondern auch mit 5-Hydroxymethylcytosin und 5-Methylcytosin reagiert. Da im UV-Spektrum nur eine geringfügige Änderung in der Absorption zu beobachten ist, wurde die Reaktion bisher übersehen. Die 5,6-Doppelbindung wird nicht angegriffen, es entstehen 4-Hydroxyamino-Verbindungen. So wird die mutagene Wirkung von Hydroxylamin auf T-Phagen verständlich. Wie *D. Yi-Yung Hsia*, *H. Nadler* und *P. Justice* (Schweiz) zeigen konnten, sind Patienten mit Phenylketonurie in der Lage, auch bei Mangel an Phenylalanin-hydroxylase Tryptophan

zu hydroxylieren. Daraus ergibt sich, daß Phenylalanin und Tryptophan nicht durch das gleiche Enzymsystem hydroxyliert werden, wie von anderen Autoren vermutet worden war. Der Pyrimidinring wird von *Helix pomatia* auf dem gleichen Wege wie von Vertebraten, d. h. aus Carbamoylphosphat und Aspartat, synthetisiert (*B. Gorzkowski* und *Z. Porembska*, Polen).

Der verzweigte Zucker Apiose [3-C-(Hydroxymethyl)-D-glyceroaldotetrose] stammt aus dem Glucosestoffwechsel (*U. Döbereiner* und *H. Grisebach*, Deutschland). Bei der Synthese wird wahrscheinlich das C-6 der Glucose abgespalten. Die Hydroxymethylgruppe stammt aus C-3 oder C-4 der Glucose. Für die Biosynthese wird die Decarboxylierung einer UDP-4-Ketoglucuronsäure mit nachfolgender Umlagerung diskutiert.

*T. Klopotoski* und Mitarbeiter (Polen) berichteten über die Wirkung von 3-Amino-1,2,4-triazol auf *Saccharomyces cerevisiae*. Dieser Stoff bewirkt durch Hemmung der Imidazolyglycerinphosphat-dehydratase die Akkumulation vom Imidazolyglycerinphosphat. Es wird vermutet, daß mit der Wirkung auf dieses Enzym die herbicide Wirkung der Verbindung zu erklären ist. [VB 935]

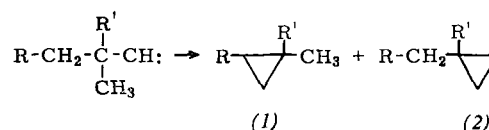
## Carbene und carbenoide Reaktionen

*W. Kirmse*, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen, am 5. Mai 1965

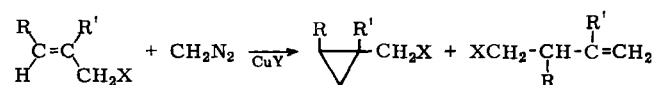
$\alpha$ -Eliminierung [1] und katalytische Zersetzung von Diazoverbindungen gehören zu den „carbenen“ Reaktionen [2], die mit den Umsetzungen „freier“ Carbene Ähnlichkeit, aber keine völlige Übereinstimmung zeigen.

1. Die konkurrierenden intramolekularen Einschleppreaktionen von Alkylcarbenen, z. B.



sind stark von sterischen und polaren Effekten abhängig [3]. Sie bieten daher einen empfindlichen Test zum Nachweis der „Identität“ von Zwischenstufen, die auf verschiedenen Wegen erzeugt wurden. Die Diazo-Zersetzung wurde verglichen mit der  $\alpha$ -Eliminierung von HCl aus primären Alkylchloriden mit Natrium oder Natriumamid ( $-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow -\text{CH}_2$ ) und mit der Eliminierung von Jod aus geminalen Dijodiden mit Methylolithium, Lithium oder Magnesium ( $-\text{CHJ}_2 \rightarrow -\text{CH}_2$ ). Die Resultate stimmten qualitativ überein, jedoch geben die Eliminierungsreaktionen ein höheres Verhältnis (2)/(1). Ein abweichendes Bild zeigt die Umsetzung der geminalen Dijodide mit Zink (Simmons-Smith-Reaktion); hier entstehen unter Alkylwanderung vorwiegend Olefine.

2. Die kupfersalz-katalysierte Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allylhalogeniden gibt Hinweise auf das Verhalten des „modifizierten Methylens“. Neben einer stereospezifischen Anlagerung an die Doppelbindung, die eine Addition von  $\text{XCH}_2-\text{M}^+$  ausschließt [1], erfolgt eine Verlängerung der Kohlenstoffkette. Markierung mit Deuterium



oder  $\text{CH}_3$  zeigt, daß die Bildung homologer Halogenide unter Allylumlagerung verläuft. [VB 928]

[1] *W. Kirmse*, Angew. Chem. 77, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1 (1965).

[2] *G. L. Closs* u. *R. A. Moss*, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964).

[3] *W. Kirmse* u. *G. Wächtershäuser*, Angew. Chem. 76, 519 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 651 (1964).