

müssen, da in einem zellfreien *E. coli*-System Poly-5-fluorouridylsäure oder Poly-5-methyluridylsäure genau so wie Polyuridylsäure die Polypephenylalanin-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)_n] 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 Polylisinpeptiden, 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 nucleasenfreien System die Synthese eines Polypeptides mit 5–6 Lysinresten und einem C-terminalen Asparagin hervor. Die Entfernung des markierten Cytidylsäurerestes durch Perjodatoxydation 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 zurückhalten. 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. Porembaska*, 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. Kłopotowski und Mitarbeiter (Polen) berichteten über die Wirkung von 3-Amino-1,2,4-triazol auf *Saccharomyces cerevisiae*. Dieser Stoff bewirkt durch Hemmung der Imidazolylglycerinphosphat-dehydratase die Akkumulation vom Imidazolylglycerinphosphat. Es wird vermutet, daß mit der Wirkung auf dieses Enzym die herbicide Wirkung der Verbindung zu erklären ist. [VB 935]

[VB 935]

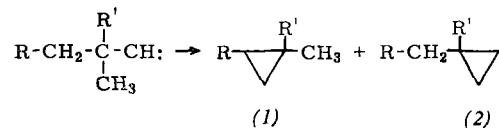
Carbene und carbenoide Reaktionen

W. Kirmse, Marburg/Lahn

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

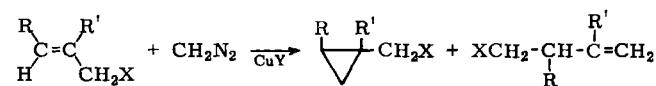
α -Eliminierung [1] und katalytische Zersetzung von Diazo-Verbindungen gehören zu den „carbenoiden“ Reaktionen [2], die mit den Umsetzungen „freier“ Carbene Ähnlichkeit, aber keine völlige Übereinstimmung zeigen.

1. Die konkurrierenden intramolekularen Einschiebungsreaktionen 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 α -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 ($-\text{CH}_2\text{J}_2 \rightarrow -\text{CH}_2$). 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 $XCH_2^- M^+$ ausschließt [1], erfolgt eine Verlängerung der Kohlenstoffkette. Markierung mit Deuterium



oder 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).