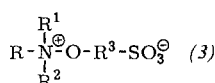


R	R ¹	R ²	(2), Fp [°C]	(2), Ausb. [%]
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	172	64,6
C ₁₄ H ₂₉	CH ₃	CH ₃	174	79
C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	CH ₃	175,5	70,3
C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	CH ₃	178	79
Benzyl	CH ₃	CH ₃	174	29,3
Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	155	36,6
Phenyl	CH ₃	CH ₃	[a]	45
	Pyridyl		194,5–195	54,4
	Chinolyl		182 [b]	61,3

[a] Sehr heftige Reaktion; das gelbliche, ölige Reaktionsprodukt konnte nicht befriedigend rein erhalten werden. [b] Mit 1 Mol Kristallwasser.



R	R ¹	R ²	R ³	(3), Fp [°C]	(3), Ausb. [%]
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	–C ₄ H ₈ –	Paste	86
C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃	–CH ₂ –O–C ₆ H ₄ –	42–43	71
	Pyridyl		–CH(C ₁₀ H ₂₁)–(CH ₂) ₂ –	149	69,4

Die Reaktion ist nicht auf das 1,3-Propansulton beschränkt. Auch Butansulton, o-Toluolsulton (Sulton der 2-Hydroxymethylbenzolsulfonsäure) und Tridecansulton (aus der Reaktion von SO₃ mit 1-Tridecen^[2]) reagieren mit Aminoxiden zu O-Alkylierungsprodukten vom Typ (3).

Die O-Alkylhydroxylammonium-sulfobetaine sind in neutraler und saurer wäßriger Lösung stabil. Im alkalischen Medium (pH = 12) werden sie an der N–O-Bindung in tertiäres Amin und ω-Formylsulfonat gespalten.

Eingegangen am 7. Februar 1966 [Z 151]

[1] W. R. Dunstan u. E. Goulding, J. chem. Soc. (London) 75, 792 (1899); J. Melsenheimer, Liebigs Ann. Chem. 397, 273 (1913); K. B. Augustinsson u. H. Hasselquist, Acta chem. scand. 15, 817 (1961).

[2] DAS 1159430 (9. Aug. 1962), Henkel & Cie., Erf.: H. Baumann, W. Stein u. M. Voß.

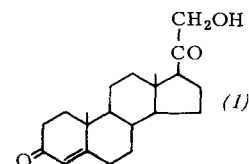
Ein Wirbeltierhormon als Wehrstoff des Gelbrandkäfers (*Dytiscus marginalis*)^[1]

Von Prof. Dr. H. Schildknecht, Dipl.-Chem. R. Siewerdt und Dr. U. Maschwitz

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Mehr als für die Funktion und die Inhaltsstoffe der Pygidialblasen von Dytisciden hat man sich für die Wehrdrüsen im Brustabschnitt interessiert. 1721 hat *Frisch* richtig vermutet, daß das giftige Sekret dieses Wasserkäfers als „garstiger Tropfen einen Hecht oder ein anderes Tier innen quälen könnte“, das den Käfer verschluckt.

Schon beim bloßen Festhalten, aber sicher bei leichtem Druck gegen den Kopf gibt der Käfer die Drüsenflüssigkeit nach außen ab. Aus dem in Kapillaren aufgenommenen Sekret kristallisiert der Wirkstoff manchmal aus (Fp = 135–140 °C); besser isoliert man ihn dünnschichtchromatographisch. Durch das UV-Absorptionsmaximum bei 241 mμ, die Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin^[2], die IR-Absorptionsbande einer ν-C=C-Schwingung bei 1613 cm^{–1} und die Bande der ν-C=O-Schwingung bei 1668 cm^{–1} war ein α,β-ungesättigtes Keton angezeigt. Eine zweite Ketogruppe gab sich durch die Absorption bei 1693 cm^{–1} zu erkennen. Entscheidend für die Charakterisierung des Wirkstoffes als ein Steroid-Diketon war dann die zirkulardichroitische Absorption mit den Extrema bei 283 und 321 mμ. Entsprechend den Angaben in der Literatur^[3] durften wir daraus sowohl auf ein Δ⁴-3-Ketosteroid als auch auf ein 20-Ketosteroid schließen. Die Ketogruppe C-20 aber konnte auf Grund ihrer IR-Absorption bei 1693 cm^{–1} mit einer durch die Absorption bei 3475 cm^{–1} nachgewiesenen OH-Gruppe verbrückt sein. Alle diese Befunde sprachen für das Δ⁴-Pregnen-3,20-dion-21-ol (1) (11-Desoxycorticosteron oder Cortexon).



Sowohl das handelsübliche Cortexon als auch das daraus leicht darstellbare Acetat stimmten in allen physikalischen Eigenschaften mit dem Naturstoff und dessen Acetat überein. Die physiologischen Eigenschaften des Cortexons erklären die Wirkung des Dytiscuswirkstoffes, denn Cortexon ist ein mineralocorticoides Hormon der Wirbeltiere. Da der Käfer bis zu 0,4 mg Hormon speichert – eine Menge, die sonst nur aus den Nebennieren von über tausend Rindern isoliert werden kann^[4] – muß er den Natrium-Kalium-Haushalt von Wirbeltieren empfindlich stören. So beobachteten wir, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Blunck*^[5], nach Verabreichung des Dytiscussekretes oder von Cortexonlösungen per os an Hechte und Forellen oft schon nach kurzer Zeit eine tiefe Narkose. Auf den Käfer selbst hat das Cortexon als artfremdes Hormon keine Wirkung.

Eingegangen am 22. Februar 1966 [Z 168]

[1] XXI. Mitteilung über Arthropoden-Abwehrstoffe. – XX. Mitteilung: H. Schildknecht u. W. F. Wenneis, Z. Naturforsch., im Druck. Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Der Firma Merck, Darmstadt, danken wir für die kostenlose Überlassung von Cortexon. Herr H. Schäflein (Straubing) hat uns durch die Überlassung von Gelbrandkäfern geholfen.

[2] H. Schildknecht u. K. Holoubek, Angew. Chem. 71, 524 (1959).

[3] L. Velluz u. M. Legrand, Angew. Chem. 73, 603 (1961).

[4] L. F. Fieser u. M. Fieser: Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1965, S. 1623.

[5] H. Blunck, Z. wiss. Zool. 117, 205 (1917).

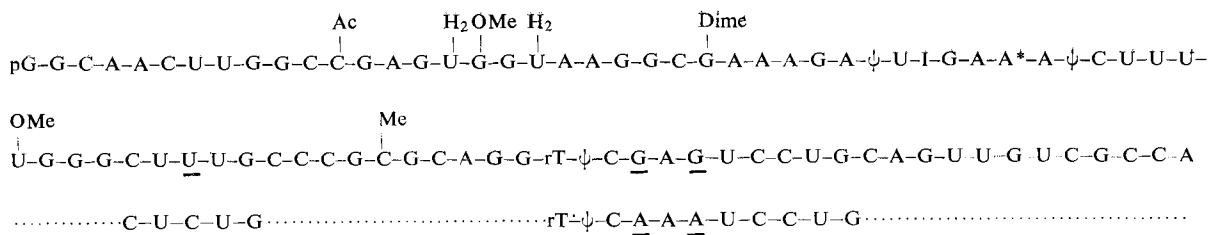
Nucleotidsequenzen zweier serinspezifischer Transfer-Ribonucleinsäuren^[1,2]

Von Prof. H. G. Zachau, Dr. D. Dütting und Dr. H. Feldmann

Institut für Genetik der Universität Köln

Untersuchungen zur Struktur von Transfer-Ribonucleinsäuren (tRNS^[3]) gipfelten kürzlich in der Aufklärung der Nucleotidsequenz einer alaninspezifischen tRNS^[4]. Wir haben erstmals die Nucleotidsequenzen von zwei für eine Aminosäure spezifischen tRNS, nämlich der beiden hauptsächlich serinspezifischen tRNS aus Brauereihefe, ermittelt und können damit die zweite vollständige Nucleotidsequenz bekanntgeben. Wichtige Beiträge zu dieser Arbeit wurden in früheren Stadien von F. Melchers^[5] und W. Karau^[6] geleistet.

Die Serin-tRNS wurden durch Spaltung mit Pancreas- und T₁-RNase in Oligonucleotide zerlegt, deren Strukturen durch weiteren enzymatischen Abbau aufgeklärt wurden. Durch Vergleich der Oligonucleotide der beiden Spaltserien konnten



Serin-tRNS I und II.

Obere Zeile: beiden t-RNS gemeinsame Nucleotidsequenz.

Mittlere Zeile: Fortsetzung der oberen Zeile für Serin-tRNS II.

Untere Zeile: Fortsetzung der oberen Zeile für Serin-tRNS I.

Sequenzen bis zu einer Länge von 25 Nucleotiden rekonstruiert werden. Zur Aufklärung der vollständigen Sequenzen waren außer der partiellen Spaltung mit T₁-RNase^[4] weitere Maßnahmen erforderlich: Partialhydrolyse mit Pankreas-RNase, partielle Nachspaltung von größeren Oligonucleotidbruchstücken und sequentieller Abbau von Oligonucleotiden aus T₁-RNase-Partialhydrolysaten mit Schlangengift-Phosphodiesterase.

Die beiden Serin-tRNS unterscheiden sich nur in drei Nucleotiden (diese sind im Formelbild unterstrichen). Die Unterschiede lassen sich auf Transitionen in den tRNS-Cistren zurückführen. In der Kettenlänge (84 Nucleotide) und in der wahrscheinlichen Anticodonsequenz I-G-A sind die tRNS gleich.

Beide Serin-tRNS enthalten 13 seltene Nucleotide. N(6)-Acetyl-Cp, das noch nicht vollständig aufgeklärte Nucleotid A*p^[7] und die beiden in der Ribose methylierten Nucleotide wurden erstmals in tRNS-Sequenzen gefunden.

Konstruiert man Modelle für die Sekundärstrukturen der Serin-tRNS allein nach dem Prinzip maximaler Basenpaarung, so lassen sich etwa 60 % der Nucleotide in fünf Paarungsbereichen unterbringen. Nahezu alle seltenen Nucleotide erscheinen in „Schleifen“ und ungepaarten Bereichen der Ketten. Auch die drei Nucleotide, in denen sich die beiden tRNS unterscheiden, dürften in „Schleifen“ liegen.

Die Serin-tRNS sind in der Primärstruktur von der Alanin-tRNS^[4] sehr weitgehend verschieden. Gleich sind jedoch die Abstände zwischen I, DimeG und einem UH₂. Auffallend ist auch, daß der Abstand zwischen rT und dem C-C-A-Ende in den beiden Serin-tRNS und in der Alanin-tRNS gleich ist. Die Sequenz G-rT-ψ-C-G allerdings, die als Bestandteil aller tRNS in Betracht gezogen wurde^[4], ist in Serin-tRNS I durch G-rT-ψ-C-A ersetzt.

Eingegangen am 23. Februar 1966 [Z 155]

[1] Serinspezifische Transfer-Ribonucleinsäuren VIII. — VII. Mitteilung: H. G. Zachau, D. Dürting, F. Melchers, H. Feldmann u. R. Thiebe in: Ribonucleic Acid-Structure and Function, Symposium der Federation of European Biochemical Societies, Wien 1965. Pergamon Press, Oxford 1966, S. 21.

[2] Wir danken Fräulein H. Heusinger, S. Notz und G. Schulz für ausgezeichnete technische Mitarbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und das Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung haben die Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt.

[3] Abkürzungen: tRNS = Transfer-Ribonucleinsäure; RNase = Ribonuclease; p und — bedeuten Phosphatreste; A = Adenosin; G = Guanosin; C = Cytidin; U = Uridin; ψ = Pseudouridin;

UH₂ = 4,5-Dihydrouridin; rT = Ribothymidin; I = Inosin; A* siehe Text; MeC = 5-Methylcytidin; AcC = N(6)-Acetylcytidin; DimeG = N(2)-Dimethylguanosin; OMeG = 2'-O-Methylguanosin; OMeU = 2'-O-Methyluridin.

[4] R. W. Holley, J. Apgar, G. A. Everett, J. T. Madison, M. Marquisee, S. H. Merrill, J. R. Penswick u. A. Zamir, Science (Washington) 147, 1462 (1965).

[5] Z. B.: F. Melchers u. H. G. Zachau, Biochim. biophysica Acta 91, 559 (1964).

[6] W. Karau u. H. G. Zachau, Biochim. biophysica Acta 91, 549 (1964).

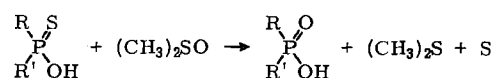
[7] Anmerkung bei der Korrektur (16. März 1966): Nach Untersuchungen mit der hochauflösenden Massenspektrometrie ist A* aus Serin-tRNS ein N(6)-Isopentenyladenosin (K. Biemann u. S. Tsunakawa, persönliche Mitteilung). NMR-spektroskopische Messungen in Zusammenarbeit mit J. Sonnenbichler zeigten, daß sich die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 befindet und daß C-3 der Seitenkette zwei Methylgruppen trägt.

Entschwefelung von Thiosäuren mit Dimethylsulfoxid

Von Dr. M. Mikołajczyk

Institut für Organische Chemie der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Lodz (Polen)

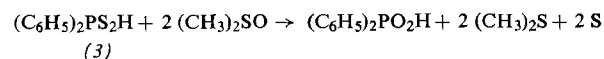
Wir fanden, daß Thiophosphorsäure-di-O-äthylester (1) und Äthyl-thiophosphonsäure-O-äthylester (2) beim Stehen mit äquimolaren Mengen Dimethylsulfoxid (1 Woche; 20 °C) in die schwefelfreien Säuren übergehen. Die Ausbeuten betragen 75–80 %. Nach der Reaktion destilliert man das gebildete Dimethylsulfid ab, nimmt den Rückstand in Methanol



(1), R = R' = OC₂H₅

(2), R = OC₂H₅, R' = C₂H₅

auf und filtriert vom Schwefel ab. Diphenyl-dithiophosphinsäure (3) reagiert mit 2 Mol Dimethylsulfoxid in stark exothermer Reaktion ebenfalls zur schwefelfreien Säure (Ausbeute: bis zu 90 %).



Monothioessigsäure wird durch Dimethylsulfoxid gleichfalls entschwefelt. Hier beträgt die Ausbeute 70 %. Reaktionsbedingungen: ca. 1 Woche bei 20 °C.

Eingegangen am 7. Februar 1966 [Z 154]