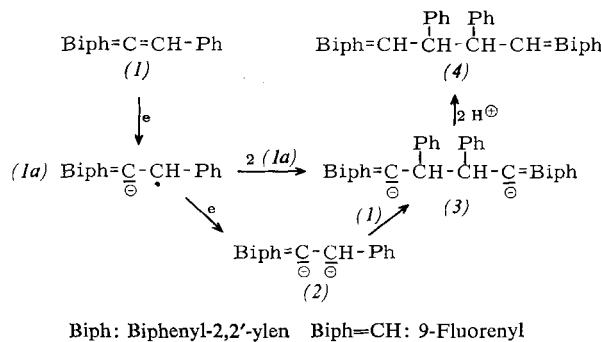
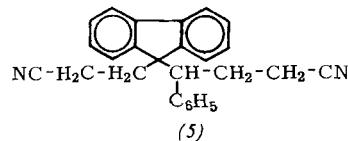


Ätherische Äthylmagnesiumbromid-Lösungen untersuchte E. C. Ashby mit Triäthylamin als Solvatbildner. Eine aus Äthylbromid und Magnesium in Äther bereitete Äthylmagnesiumbromid-Lösung wurde unter kräftigem Rühren in einen großen Triäthylamin-Überschuss eingerührt. Dabei entstanden sofort in über 90-proz. Ausbeute Kristalle, deren bei 15 Torr ebullioskopisch bestimmtes Molekulargewicht der Formel $C_2H_5MgBr \cdot (C_2H_5)_3N$ entsprach. In ätherischer Lösung ohne Triäthylamin ist der größere Teil des Äthylmagnesiumbromids dimerisiert, wie frühere ebullioskopische Messungen gezeigt hatten, vermutlich als Verbindung mit symmetrischen Halogenbrücken. Die Untersuchung zeigt, daß in Äther gelöstes Äthylmagnesiumbromid höchstens in untergeordnetem Umfang im Sinne von Schlenk und Schlenk in Diäthylmagnesium und Magnesiumdibromid zerfallen sein kann und daß die Bildung des $C_2H_5MgBr \cdot (C_2H_5)_3N$ -Addukts schneller erfolgt als die angenommene Dismutierung. Andernfalls würde $MgBr_2 \cdot (C_2H_5)_3N$ als schwerlöslichste Komponente ausfallen. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2509 (1965) / -Eb. [Rd 422]

Die elektrolytische reduktive Dimerisierung von 9-Benzalfluoren (1) untersuchten M. M. Baizer und J. D. Anderson. In DMF/Wasser mit Tetraalkylammoniumtosylat als Trägerelektrolyt wurde 1,2-Diphenyl-1,2-bis-(9-fluorenyl)äthan (4) in 66-proz. elektrochemischer Ausbeute erhalten. Während der Elektrolyse war die Hg-Kathode von einer roten, auf Carbanionen hindeutenden Schicht bedeckt. Zwei Bildungswege für das Hydrodimere (4) sind möglich:

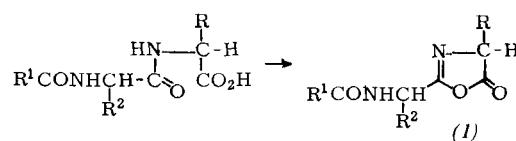


Das dimere Dianion (3) wird zu (4) protoniert. 8,8-Diphenylbenzofulven gab ein monomeres Reduktionsprodukt, da die Dimerisierung sterisch behindert ist. Mit zehnfachem mola-



rem Überschuß an Acrylnitril bildete (1) das Produkt (5) einer zweifachen Cyanäthylierung in 76-proz. Ausbeute. / J. org. Chemistry 30, 1348 (1965) / -Eb. [Rd 421]

Eine neue Methode zur Bestimmung der C-terminalen Aminosäure in Peptiden und Proteinen diskutieren H. Matsuo, Y. Fujimoto und T. Tatsuno. Die C-terminale Aminosäure eines N-Acetylpeptids wird mit Acetanhydrid oder Dicyclohexylcarbodiimid in wasserfreiem Dioxan durch kurzes Kochen in das Oxazolon (1) übergeführt. (1) wird in Dioxan nach Zusatz eines Tropfens Pyridin mit D_2O (oder T_2O) behandelt, wobei die deuterierte (bzw. tritierte) Verbindung (2)



entsteht. Nach Hydrolyse von (2) kann die markierte Aminosäure bestimmt werden. / Tetrahedron Letters 1965, 3465 / -Ma. [Rd 393]

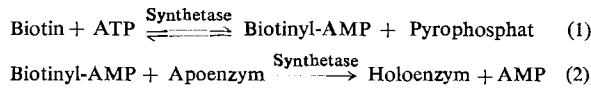
Die Darstellung von Iridumpentafluorid aus den Elementen beschreiben N. Bartlett und P. R. Rao. Aus dem stöchiometrischen Ansatz in einem Monelgefäß bei 350 bis 380 °C schied sich gelbes, kristallines IrF_5 ($F_p = 104,5$ °C) am kälteren Ende des Reaktionsgefäßes ab. Die Umsetzung von IrF_6 mit Glas- pulver lieferte ebenfalls IrF_5 . Bei früheren Versuchen wurde die Bildung von IrF_4 angenommen^[1], dessen Eigenschaften mit denen anderer Tetrahalogenide nur schlecht, mit denen des Pentafluorids jedoch gut übereinstimmen. Das monokline IrF_5 ist isomorph mit RuF_5 und OsF_5 ; wahrscheinlich hat es die Kristallstruktur des RuF_5 . Das magnetische Verhalten von IrF_5 ist typisch für die Elektronenkonfiguration d^4 bei oktaedrisch koordinierten Fluoriden der dritten Übergangsreihe. / Chem. Commun. 1965, 252 / -Gn. [Rd 427]

Die Halbleitereigenschaften polymerer Schiffsscher Basen, die durch Kondensation von Di-, Tri- und Tetraamino-Derivaten des Benzols, Fluorens und Anthrachinons mit Glyoxal oder Terephthalaldehyd synthetisiert worden waren, untersuchten J. Danhäuser und G. Manecke. Die Polymeren sind hellbraun bis schwarz, unlöslich und unschmelzbar. Die Leitfähigkeit dieser Produkte hängt stark vom Druck ab ($p \approx 1$ bis $8 \cdot 10^3$ atm), mit dem die amorphen Substanzen gepreßt werden. Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit, der Farbe und der Radikalkonzentration, der einen elektronischen Leitungsmechanismus vermuten läßt. Die am besten leitenden Kondensate (z. B. Glyoxal/Triaminophenol; $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) sind tiefschwarz. Vermutlich ist es wie bei den Polyenen: je größer die Zahl der mesomeriefähigen π -Elektronen der konjugierten Doppelbindungen, desto besser die Leitfähigkeit. / Makromolekulare Chem. 84, 238 (1965) / -Hl. [Rd 420]

Rubredoxin, ein neues kristallines Eisenprotein mit Redoxfunktion, isolierten W. Lovenberg und B. E. Sobel aus *Clostridium pasteurianum*. Es ist in oxidiertem Zustand rot ($\lambda_{max} = 490, 380$ und $280 \mu\mu$), in reduziertem farblos (333, 311 und $275 \mu\mu$), hat ein Molgewicht von ≈ 6000 und enthält ein Eisenatom (Ferredoxin: acht) und vier -SH-Gruppen pro Molekül. Das Redoxpotential E'_0 bei $pH = 7,0$ und 25°C beträgt $-0,057$ V (Ferredoxin $-0,41$ V); bei der Oxidation wird nur ein Elektron (wie bei Ferredoxin) abgegeben. Wie Ferredoxin und Thioredoxin enthält Rubredoxin viel mehr saure als basische Aminosäuren: 12 Asp, 6 Glu, dagegen nur 4 Lys. Bisher wurden keine für das Rubredoxin spezifischen Reaktionen gefunden. Es katalysiert die ferredoxinabhängigen Reaktionen (z.B. die NADP-Reduktion durch Wasserstoff mit Hydrogenase), führt aber nur zu ca. 20 % der mit Ferredoxin erreichbaren Reaktionsgeschwindigkeiten. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 54, 193 (1965) / -Hö. [Rd 414]

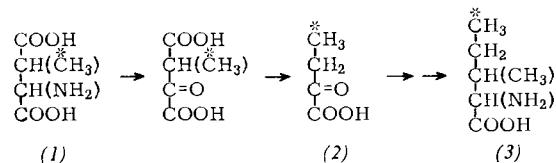
[1] G. J. Westland u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1956, 4481.

Die Biosynthese der Biotinenzyme aus Apoenzym und Biotin untersuchten *Th. Höpner* und *J. Knappe* am Beispiel der β -Methylcrotonyl-CoA-Carboxylase aus *Achromobacter IVS-W*. Die an diesem biotinautrophen Organismus durchgeführten Arbeiten wurden dadurch erleichtert, daß die (auf Isovaleriansäure als einziger Kohlenstoffquelle gezogenen) Bakterien trotz optimaler Wachstumsbedingungen eine β -Methylcrotonyl-CoA-Carboxylase synthetisieren, deren aktive Zentren nur zu 80–90 % mit Biotin besetzt sind. Unter Katalyse durch eine 150-fach angereicherte Holocarboxylase-Synthetase konnten die restlichen Apozentren unter stöchiometrischer Neubildung von Carboxylaseaktivität mit Biotin abgesättigt werden. Der Reaktionsablauf (Gl. (1) und (2)) konnte



durch folgende von der Synthetase katalysierte Reaktionen bewiesen werden: a) ATP-abhängige Bildung von Biotinhydroxamat aus Biotin und Hydroxylamin; b) biotin- und hydroxylaminabhängige Bildung von AMP aus ATP; c) biotinabhängiger ATP- ^{32}P -Pyrophosphat-Austausch; d) Synthese von ATP aus Biotinyl-AMP und Pyrophosphat; e) Einbau von Biotin aus Biotinyl-AMP in β -Methylcrotonyl-CoA-Carboxylase. / Biochem. Z. 342, 190 (1965) / –Hö. [Rd 415]

Isoleucin aus β -Methyleasparaginsäure gewannen *T. Abramsky* und *D. Shemin* mit Hilfe von *Escherichia coli*. Die Autoren setzten wachsenden Bakterienkulturen ^{14}C -markierte DL-threo- β -Methyleasparaginsäure (1) zu und fanden, daß ^{14}C in das Bakterienprotein eingebaut wurde. Nach der Hydrolyse des Proteins erwies sich Isoleucin (3) als einzige markierte Aminosäure. Einsatz von [$4\text{-}^{14}\text{C}$]- α -Ketobutyrat (2) führte zum gleichen Ergebnis. Folgender Weg wird angenommen:

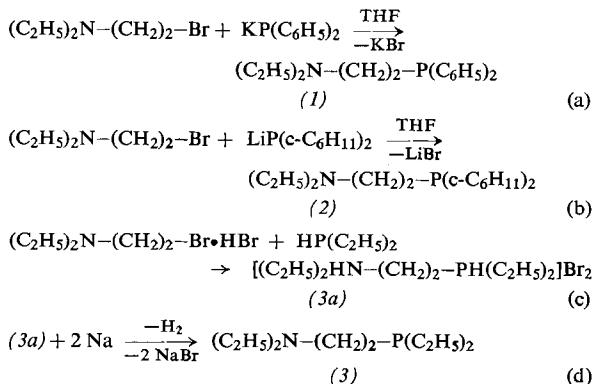


α -Ketobutyrat ist als Zwischenstufe der Isoleucinsynthese aus Threonin bekannt. – Die Ergebnisse werden dadurch gestützt, daß beim Wachstum von Leucin-Mangelmutanten (*E. coli* IHM 544) Isoleucin durch β -Methyleasparaginsäure ersetzt werden konnte. Der Mutant fehlt die Threonin-Dehydrase, die zur Synthese des Isoleucins aus Threonin nötig ist. / J. biol. Chemistry 240, 2971 (1965) / –Hö. [Rd 404]

Bei der Verdauung von Ribonuclease A aus Rinderpankreas durch Pankreas-Elastase konnte *W. A. Klee* ein enzymatisch aktives Abbauprodukt isolieren. Die Reaktion beginnt nach einer Induktionsphase und endet mit der Zerlegung der Ribonuclease in mehr als 20 Bruchstücke. Im Versuch wurde die Reaktion unterbrochen, als etwa eine Peptidbindung pro Ribonucleasemolekül gespalten war. Durch Chromatographie an Amberlite XE 64 konnte Ribonuclease E isoliert werden. Im Gegensatz zur Ribonuclease A besteht E aus zwei Peptidketten mit den N-terminalen Aminosäuren Lysin und Serin (A: Lysin). Weiter fehlt das Alanin aus Position 20. Der primäre Angriff der Elastase besteht also in der Hydrolyse zweier benachbarter Peptidbindungen. Die beiden Bruchstücke werden nur durch nichtcovalente Bindungen zusammengehalten und können unter Verlust der Enzymaktivität mit Trichloressigsäure getrennt werden (das aus 19 Aminosäuren bestehende Bruchstück ist in Trichloressigsäure löslich). Die äquimolare Mischung beider weist 80 % der ursprünglichen Enzymaktivität auf. Im Gegensatz zu Ribonuclease A ist E sehr trypsinempfindlich. Ribonuclease E entspricht bis auf

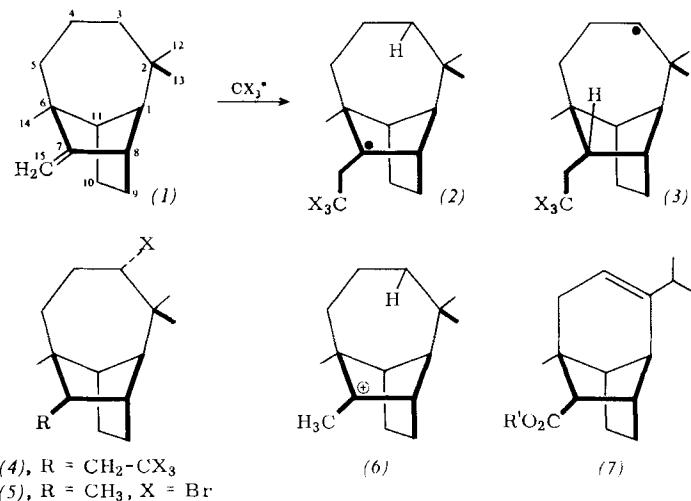
das fehlende Alanin der durch Subtilisineinwirkung erhältlichen Ribonuclease S. / J. biol. Chemistry 240, 2900 (1965) / –Hö. [Rd 403]

2-Aminoäthyl-phosphine ($\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{PR}_2$ synthetisierten *K. Issleib* und *R. Rieschel* nach den Reaktionen (a) bis (d):



Die Umsetzung (c) wird in Chlorbenzol durchgeführt, wobei (3a) ausfällt; das abgetrennte Phosphoniumsalz (3a) wird in Äther nach Gl. (d) zersetzt. Die Produkte (1) bis (3) lassen sich durch Vakuumdestillation als farblose Öle isolieren; sie sind in Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol und Aceton löslich, jedoch nicht in Wasser. Die IR-Spektren von (1) bis (3) zeigen die Valenzschwingungsbanden des Triäthylamins, die auch nach der Umsetzung mit überschüssigem Äthyljodid erhalten bleiben. Demnach erfolgt die Quaternierung nur am Phosphor. Die Oxidation von (1) bis (3) mit H_2O_2 in Äther führt zu den Phosphinoxiden. / Chem. Ber. 98, 2086 (1965) / –Gn. [Rd 426]

Homolytische und heterolytische transanulare 1,5-Wasserstoffverschiebungen treten beim Longifolen (1) und seinen Derivaten auf. Zunächst erhielten *D. Helmlinger* und *G. Ourisson* bei der radikalischen Reaktion von (1) mit Tetrahalogenmethanen CX_4 (CCl_4 , CBrCl_3 , CBr_4) über die Zwischenstufen (2) und (3) das Addukt (4). Bei der Strukturaufklärung von



(4) wurde die Verbindung (5) isoliert, die bei milder Solvolyse oder langsamer Chromatographie an Kieselgel quantitativ reines (1) ergibt. Wird das bei der transanularen 1,5-Wasserstoffverschiebung entstehende Carboniumion (6) an C-7 durch elektronenziehende Gruppen destabilisiert, so tritt stattdessen bei der Solvolyse Retropinakolinumlagerung unter Ringverengung ein [z.B. zu (7)]. / Liebigs Ann. Chem. 686, 19 (1965) / –Bu. [Rd 436]