

Amadori-Umlagerung und der mit ihr eng zusammenhängenden Osazonbildung der Aldosen haben wir das Verhalten des D-Glucosamins gegenüber Phenylhydrazin erneut geprüft.

Dabei haben wir festgestellt, daß das D-Glucosamin bei völligem Ausschluß von Luftsauerstoff *kein* D-Glucosazon bildet, sondern lediglich ein Phenylhydrazon [$\text{Fp} = 118$ bis 120°C (unkorr.), $[\alpha]_D^{25} = -13,2$ (nach 10 min) $\rightarrow -72,3$ ($c = 1$, Wasser)]. Dieser bisher nicht bekannte Stoff wurde über die N-Tosylverbindung abgetrennt. Man erhält ihn aus den Komponenten ohne Säurezusatz in guter Ausbeute. Die N-Formyl-, N-Acetyl-, N-Benzoxycarbonyl- und N-Tosyl-Derivate des D-Glucosamins bilden unter Abspaltung des am N-Atom sitzenden Acylrestes ebenfalls das Phenylhydrazon. Beim N-Tosyl-Derivat wird dabei als Zwischenprodukt das N-Tosyl-D-glucosamin-phenylhydrazon erhalten.

Arbeitet man jedoch in Gegenwart von Luftsauerstoff, so bildet sich das D-Glucosazon, und zwar hängt die Ausbeute von der Menge des zugeführten Sauerstoffs ab. Wir haben bisher maximal eine Ausbeute von 61 % erhalten. Offenbar muß vor Eintritt des zweiten Phenylhydrazin-Restes eine Dehydrierung durch den Luftsauerstoff und wahrscheinlich die Abspaltung von Ammoniak aus einer Iminogruppe eintreten.

Daß das D-Glucosamin bei Sauerstoffausschluß kein Osazon bildet, steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten seiner N-Glykoside. Es gelingt unter keinen Umständen, diese N-Glykoside einer Amadori-Umlagerung zu unterwerfen^[2]. Da der Osazonbildung eine Amadori-Umlagerung vorausgeht, ist es verständlich, daß die Osazonbildung beim D-Glucosamin in Abwesenheit von Sauerstoff ausbleiben muß.

Eingegangen am 27. Mai 1966 [Z 251]

[1] F. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 50 (1886).

[2] K. H. Heinemann, Dissertation, Universität Münster, 1966; K. H. Schwieger, Diplom-Arbeit, Universität Münster, 1959.

Zur Sekundärstruktur serin-spezifischer Transfer-Ribonucleinsäure^[1]

Von Dipl.-Chem. H. Doepner, Dr. H. Seidel und Prof. F. Cramer

Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen

Wir beschrieben kürzlich^[2] eine Beziehung zwischen der thermischen Hyperchromie verschiedener vorbehandelter s-RNS^[3] unterschiedlicher Herkunft und dem jeweils chemisch durch N-Oxidation ermittelten Basenpaarungsgrad.

Wir untersuchten jetzt ser-t-RNS aus Bierhefe, deren Nucleotidsequenz von *Zachau et al.*^[4] aufgeklärt worden ist.

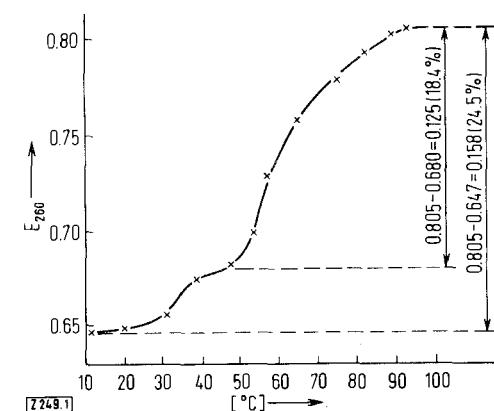


Abb. 1. Änderung der Absorption bei $260 \text{ m}\mu$ bei der thermischen Denaturierung von ser-t-RNS in 0,4 M Phosphatpuffer ($\text{pH} = 7,0$) ohne Mg^{2+} .

Ordinate: Extinktion bei $260 \text{ m}\mu$.

Abszisse: Temperatur [$^\circ\text{C}$].

Die Abbildung zeigt die Änderung der Absorption bei der thermischen Denaturierung dieser t-RNS.

Man erkennt einen zweistufigen Verlauf der Kurve. Die erste Stufe (zwischen 30 und 45°C) hat an der Gesamthyperchromie nur einen geringen Anteil (Aufhebung einer Tertiärstruktur? ^[5,6]). Die zweite Stufe dürfte der Zerstörung der Sekundärstruktur (Helix-Knäuel-Umwandlung) entsprechen. Die Gesamthyperchromie beträgt, wie die Abbildung zeigt, 24,5 %. Nach der von uns beschriebenen Beziehung^[2] entspricht das ca. 27 Basenpaaren pro Molekül ser-t-RNS. Die Hyperchromie der zweiten Denaturierungsstufe hat einen Wert von 18,4 %. Nach^[2] entspricht das 24 bis 25 Basenpaaren pro Molekül ser-t-RNS.

Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit dem von *Zachau et al.*^[4] angegebenen optimalen Basenpaarungsgrad in ser-t-RNS, der bei Anordnung der Nucleotidsequenz in fünf helicalen Bereichen erreicht werden kann.

Eingegangen am 25. Mai 1966 [Z 249]

[1] Wir danken Herrn Prof. *Zachau* für eine Probe ser-t-RNS.

[2] H. Doepner, H. Seidel u. F. Cramer, Angew. Chem. 78, 601 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 591 (1966).

[3] Folgende Abkürzungen werden verwendet:

s-RNS = lösliche Ribonucleinsäure

ser-t-RNS = serin-spezifische Transfer-Ribonucleinsäure
Hyperchromie = Anstieg der Extinktion bei $260 \text{ m}\mu$ bei Erhöhung der Temperatur.

[4] H. G. Zachau, D. Dütting u. H. Feldmann, Angew. Chem. 78, 392 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 422 (1966).

[5] P. S. Sarin, P. C. Zamecnik, P. L. Bergquist u. J. F. Scott, Proc. nat. Acad. Sci. USA 55, 579 (1966).

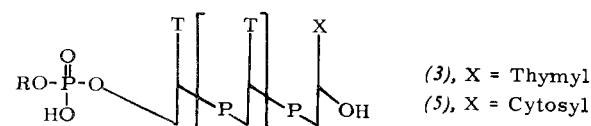
[6] D. D. Henley, T. Lindahl u. J. R. Fresco, Proc. nat. Acad. Sci. USA 55, 191 (1966).

Synthese von Oligodesoxynucleotiden mit terminaler 5'-Phosphatgruppe

Von Dr. F. Eckstein

Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin,
Chemische Abteilung, Göttingen

Alle bis jetzt über die Dinucleotidstufe hinaus synthetisierten Oligodesoxynucleotide tragen, soweit sie nicht enzymatisch gewonnen wurden, am 5'-Ende eine freie Hydroxygruppe^[1]. Uns gelang es, Oligodesoxynucleotide mit einer terminalen 5'-Phosphatgruppe schrittweise zu synthetisieren.



(3a)	n	Ausb. (%) [a]	Rf-Wert im System [b]		
			A	B	C
(3a)	CCl ₃ -CH ₂ -	0	53	0,57	0,61
(3b)	CCl ₃ -CH ₂ -	1	56	0,39	0,57
(3c)	CCl ₃ -CH ₂ -	2	43	0,20	0,42
(3d)	H-	0			0,35
(3e)	H-	1			0,25
(3f)	H-	2			0,19
(5a)	CCl ₃ -CH ₂ -	0	42	0,53	0,66
(5b)	CCl ₃ -CH ₂ -	1	40	0,31	0,55
(5c)	CCl ₃ -CH ₂ -	2	43	0,18	0,45
(5d)	H-	0			0,33
(5e)	H-	1			0,27
(5f)	H-	2			0,23

[a] Bezogen auf eingesetztes Oligonucleotid.

[b] A: Äthanol/1 M Ammoniumacetat (7:3).

B: Isopropanol/konz. NH₃/Wasser (7:1:2).

C: n-Propanol/konz. NH₃/Wasser (55:10:35).