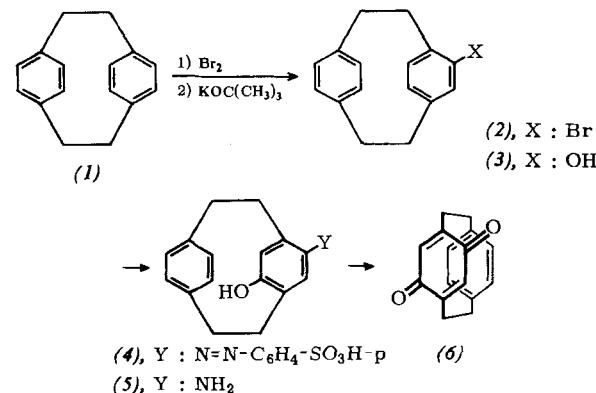


Caesiumfluorid liefert besonders reaktive Fluoridionen, wie D. P. Graham, V. Weinmayer und W. B. McCormack zeigten. So gelang mit Hilfe von CsF erstmals eine anionische Polymerisation von Tetrafluoräthylen. Man erhält hierbei Fluorkohlenwasserstoffe (Öle) mit 8 bis 14 C-Atomen. Die durch Addition von CsF an Polyfluorolefine entstandenen Carbanion-Komplexe sind etwa so reaktiv wie Grignard-Verbindungen. Aus Tetrafluoräthylen, CsF und Hexafluoracetone konnte z. B. in 86-proz. Ausbeute Perfluor-2-methyl-2-butanol (wasserklare Flüssigkeit, $K_p = 67^\circ\text{C}$) dargestellt werden. Hier aktiviert CsF sowohl das Olefin als auch das Keton. Bemerkenswert ist die Synthese von Perfluorcarbonsäuren, die durch einfaches Carboxylieren erhalten werden können (z. B. Perfluorisobuttersäure aus Hexafluorpropen, CsF und CO_2 in 56-proz. Ausb.). / J. org. Chemistry 31, 955, 957, 958 (1966) / ~Bu. [Rd 512]

Die Code-Erkennungsfähigkeiten reiner t-RNS-Spezies aus *Escherichia coli* B untersuchten D. A. Kellogg und Mitarbeiter. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß das Auftreten mehrerer für eine Aminosäure spezifischer tRNS nicht in unbedingtem Zusammenhang mit der Degeneration des genetischen Codes steht, sondern daß eine reine Aminoacyl-tRNS mehrere Codons „erkennt“. So enthält *E. coli* B drei (oder zwei) Valyl-tRNS, die alle drei (zwei) ein GUU-Anticodon tragen. Doch bestehen Unterschiede: Valyl-tRNS I und II werden vorzugsweise durch die Ribotrinucleotide GUA, GUG und GUU an Ribosomen gebunden. Valyl-tRNS III reagiert mit GUU und GUC. Ähnlich ist es bei Alanyl-tRNS, bei der I durch GCA und GCG, schlechter durch GCU, sowie II gleichgut von GCA, GCG, GCC und GCU gebunden werden. Eine reine Phenylalanyl-tRNS liest die Codons UUU und UUC. Eine Sonderstellung nehmen – wie bereits bekannt – Methionyl-tRNS-Spezies ein: I entspricht UUG, CUG und AUG, II nur AUG. Nur I ist formylierbar und hat eine Funktion im Peptidketten-Start. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 55, 912 (1966) / ~Hö. [Rd 515]

Ein Paracyclophan mit intramolekularer Elektronen-Donator-Akzeptor-Wechselwirkung (6) konnten D. J. Cram und A. C. Day herstellen. Die Bromierung des [2.2]Paracyclopans (1) mit einem Äquivalent Br_2 liefert die Monobromverbindung (2) in hoher Ausbeute und ziemlich rein. (2)

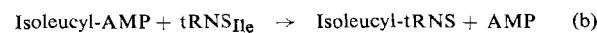
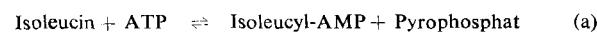


wird mit K-tert.Butylat in Dimethylsulfoxid über eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe in das Phenol (3) übergeführt. Dieses kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure zu (4), das mit Natriumhydrogensulfat zum instabilen Aminophenol (5) reduziert wird. Durch Oxidation mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in H_2SO_4 wurde das Chinon (6) erhalten (Gesamtausb. ca. 10%). Es hat im UV-Bereich eine Absorption bei $340 \mu\text{m}$ ($\epsilon = 600$), die als Charge-transfer-Bande gedeutet wird. / J. org. Chemistry 31, 1227 (1966) / ~Bu. [Rd 511]

Selektives Lösevermögen für carcinogene Kohlenwasserstoffe haben M. Wilk und E. L. Wynder bei Suspensionen isolierter Mitochondrien aus Mäuseleber in wäßrigem gepuffertem Medium (Puffer: Saccharose/Triäthanolammoniumchlorid/ $\text{MgCl}_2/\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{ÄDTA}$, pH = 7,2 bei 25°C) festgestellt.

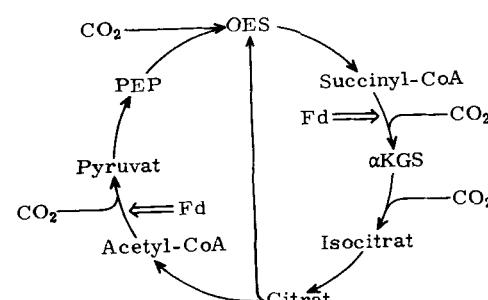
Nicht cancerogene Kohlenwasserstoffe werden von den Mitochondrien nicht gelöst und haben keinen Einfluß auf die Atmung; dagegen wird die Atmung der Mitochondrien nach Aufnahme von 3,4-Benzopyren oder 7,12-Dimethylbenz[a]anthracen stark vermindert. Die Aufnahme dieser Substanzen konnte fluoreszenzspektroskopisch verfolgt werden. Es wird eine Promotorwirkung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe angenommen, die an den Mitochondrien, den Strukturelementen der Zellatmung, einsetzt. Durch die Depression der Atmung isolierter Mitochondrien durch reine Cocarcinogene wie Croton-Öl wird diese Vorstellung gestützt. / Z. Naturforsch. 21b, 161 (1966) / ~De. [Rd 509]

Isoleucyl-tRNS-Synthetase haben A. N. Baldwin und P. Berg 300-fach aus *Escherichia coli* angereichert. Das Enzym erwies sich in Ultrazentrifugen- und Chromatographieversuchen als einheitlich, hat das Molekulargewicht 112000 und bindet ein Molekül Isoleucyl-AMP pro Molekül (AMP: Adenosin-5'-phosphat). Der Komplex Enzym-Isoleucyl-AMP ist gegen Hitzedenaturierung, Trypsin und Thiole stabiler als das reine Enzym. Der erste Schritt (a) der von diesem Enzym katalysierten Reaktion läuft sowohl mit Isoleucin ($K_M = 5 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$) als auch mit Valin ($K_M = 4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) ab, jedoch wird nur Isoleucin auf isoleucin-spezifische tRNS (tRNS_{Ile})



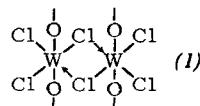
übertragen (Schritt (b)). Der Komplex Enzym-Valyl-AMP wird dagegen unter Katalyse der isoleucin-spezifischen tRNS in Enzym, Valin und AMP zerlegt. Diese Reaktion ist spezifisch für die isoleucin-spezifische tRNS, die durch jede untersuchte Abwandlung inaktiviert wird (z.B. Veresterung mit Isoleucin, Perjodat-Oxidation der freien 2'- und 3'-Hydroxygruppen, Abspaltung des terminalen Adenosins, Spaltung nahe dem 5'-Ende). Die Autoren vermuten, daß hier ein Sicherungsmechanismus vorliegt, der eine Verwechslung der beiden homologen Aminosäuren Isoleucin und Valin ausschließt. / J. biol. Chemistry 241, 831, 839 (1966) / ~Hö. [Rd 514]

Einen reduktiven Carbonsäurezyklus photosynthetisierender anaerober Mikroorganismen (*Chlorobium thiosulfatophilum*) stellen M. C. W. Evans, B. B. Buchanan und D. I. Arnon dem Calvin-Cyklus der Pflanzen gegenüber. Die Nettosynthese führt zu 1 mol Oxalacetat (OES) aus 4 mol CO_2 , außerdem wird 1 mol Oxalacetat als Startsubstanz des Cyklus regeneriert. Die vier CO_2 -Fixierungsreaktionen sind 1. die α -Ketoglutarat(α KGS)-Bildung aus Succinyl-Coenzym A, 2. die



Isocitratbildung aus α KGS, 3. die Pyruvatsynthese aus Acetyl-CoA und 4. die OES-Bildung aus Phosphoenolpyruvat (PEP). Die Reaktionen 1. und 3. sind unabhängig von reduziertem Ferredoxin (Fd), das in einer Lichtreaktion regeneriert wird. Im übrigen macht der Cyclus von der Reversibilität der Reaktionen des Citronensäurecyclus Gebrauch. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 55, 928 (1966) / -Hö. [Rd 516]

Wolfram(V)-oxidtrichlorid (I) synthetisierten G. W. A. Fowles und J. L. Frost. Die Reduktion von W(VI)-oxidtetrachlorid mit Al-Pulver im Einschlußrohr bei 100 bis 140 °C liefert nach Absublimation des AlCl₃ und des Ausgangsmaterials die olivgrüne Substanz (I), die nur schwach paramagnetisch ist und nach IR-Spektrum und Röntgen-Pulverdiagramm eine dem Nb(V)-oxidtrichlorid analoge Struktur hat (tetragonale Elementarzelle: $a = 10,7$ und $c = 3,84$ Å). Mit Pyridin



und Acetonitril bildet es tieffarbige Komplexverbindungen. Auf Grund der polymeren Struktur ist (I) in Lösungsmitteln wie C₆H₆, CH₂Cl₂ unlöslich. / Chem. Commun. 1966, 252 / -Ma. [Rd 529]

N-unsubstituierte Hydrazone, die sonst schwer zugänglich sind, stellten G. R. Newkome und D. L. Fishel aus den N,N-Dimethylhydrazonen durch Austausch mit wasserfreiem Hydrazin in absolutem Äthanol dar. Die unsubstituierten Hydrazone werden sehr rein und in hervorragenden Ausbeuten erhalten. Sie sind vor allem frei von Azinen und lassen sich in festem Zustand unzersetzt aufbewahren. Einige bisher unbekannte Hydrazone (z. B. des α -Tetralons: Ausb. 96 %, Fp = 38–40 °C; des 1-Indanons: Ausb. 79 %, Fp = 77–78 °C) konnten auf diese Weise erhalten werden. Die Methode versagt bei sterisch gehinderten oder aromatischen Carbonylverbindungen, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe Substituenten tragen, die leicht nucleophil verdrängt werden (z. B. Halogen); aus den letztgenannten Verbindungen entstehen mit Hydrazin 1H-Indazole. / J. org. Chemistry 31, 677 (1966) / -Bu. [Rd 513]

LITERATUR

Fortschritte der Arzneimittelforschung. Bd. 8. Herausgeg. von E. Jucker. Birkhäuser Verlag, Basel-Stuttgart 1965. 1. Aufl., 530 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. DM 115.–.

Der vorliegende Band^[1] bringt wieder ausführliche Referate über Probleme der Arzneimittelforschung.

Auf 42 Seiten berichtet G. Wolfe über „The Chemotherapy of Amoebiasis“. Nach kurzer Anführung der Testmethoden in vivo und in vitro werden Chemie, Pharmakologie und Klinik von Emetin und neueren einschlägigen Antibiotika und Chemotherapeutica besprochen (Paromomycin, Bialylamicol, Entobex, Mantomid, Diloxandine und Mebinol). Obwohl die neuen Verbindungen für Arzt und Patient einen Fortschritt bedeuten, sind bei extraintestinalen Infektionen Emetin oder Dehydroemetin nicht zu entbehren (198 Literaturzitate). — Über „Biochemical Effects of Drugs Acting on the Central Nervous System“ referiert L. Decsi auf 100 Seiten. Der erste Teil ist dem Stoffwechsel des Zentralnervensystems und den chemischen Überträgersubstanzen gewidmet. Dann folgt eine Besprechung der biochemischen Wirkungen zentral erregender und zentral dämpfender Verbindungen. In der abschließenden Diskussion wird darauf hingewiesen, daß trotz der außerordentlich großen Zahl von Veröffentlichungen auf diesem Gebiet (1841 Literaturzitate) das Ergebnis vorläufig noch nicht befriedigen kann.

Über „Biologische Oxydation und Reduktion am Stickstoff aromatischer Amino- und Nitroderivate und ihre Folgen für den Organismus“ referiert auf 62 Seiten H. Uehleke. Zunächst werden der Mechanismus und die Reaktionsprodukte besprochen. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit der toxischen Wirkung dieser Umwandlungsprodukte, vor allem mit der Bildung von Methämoglobin und mit der Rolle, die Umwandlungsprodukte bei der Krebsentstehung durch cancerogene aromatische Amine spielen könnten (473 Literaturzitate). — Über „Narcotic Antagonists“ referieren S. Ascher und L. S. Harris (58 Seiten). Zunächst wird die Chemie von Antagonisten gegen Morphin und wirkungsverwandte Substanzen besprochen. Nach einer kurzen Beschreibung der zur Bestimmung der antagonistischen Wirkung üblichen Methoden wird auf die Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Wirksamkeit eingegangen sowie auf die Pharmakologie und die klinische Anwendung. Eine Kritik der Rezeptor-Theorie als Erklärung für die Wirkung beschließt das Referat (223 Literaturzitate). — „Some Biochemical and

Pharmacological Properties of Anti-Inflammatory Drugs“ bezeichnet M. W. Whitehouse sein 106 Seiten umfassendes kritisches Referat über die vielfach ungelösten Probleme der Pathologie und Therapie „rheumatischer“ Erkrankungen. Nach einer kurzen Übersicht über die experimentellen Prüfungsmethoden der entzündungshemmenden oder antirheumatischen Wirksamkeit werden die bisher erforschten Wirkungen auf die Biochemie des Organismus und die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Wirksamkeit besprochen. Eine Übersicht über die bisher bekannten Veränderungen in der Biochemie des Organismus bei rheumatischen Erkrankungen und Überlegungen über die aus dem vorgebrachten Material möglichen Schlüsse beenden den Beitrag (404 Literaturzitate).

Das Referat „On the Chemotherapy of Cancer“ von J. A. Montgomery soll nach Absicht des Autors die therapeutisch versuchten Stoffklassen (u. a. alkylierende Verbindungen, Antimetaboliten, Hormone, Antibiotica, Pflanzenextrakte) zur Diskussion stellen und nach Möglichkeit ihre Konstitution zu ihrer Wirksamkeit in Beziehung setzen. Ein Abschnitt über die Therapie und ihre Probleme beschließt das Referat (68 Seiten, 496 Literaturzitate). — Ein ausführliches Sachverzeichnis sowie ein Autoren- und Artikel-Verzeichnis für die bisher erschienenen Bände machen auch diesen Band zu einem brauchbaren Nachschlagewerk. Die Ausstattung mit den sehr zahlreichen Strukturformeln ist wieder ausgezeichnet.

O. Schaumann [NB 493]

Advances in Heterocyclic Chemistry. Bd. 4. Herausgegeben von A. R. Katritzky unter Mitarbeit von A. J. Boulton und J. M. Lagowski. Academic Press, New York-London 1965. 1. Aufl., 462 S., geb. \$ 15.–.

Der vorliegende 4. Band der Reihe^[1] ist in fünf Kapitel eingeteilt, die von anerkannten Fachleuten geschrieben sind. In den ersten drei Kapiteln werden Teilgebiete der heterocyclischen Chemie erstmals zusammenfassend dargestellt.

Das erste Kapitel behandelt die zuerst an Pteridinen beobachtete covalente Wasseranlagerung an Stickstoffheterocyclen (Qualitative Aspekte: A. Albert und W. L. F. Amarego, 42 S.; Quantitative Aspekte: D. D. Perrin, 30 S.). Es folgt je ein Kapitel über die Isothiazole (R. Slack und K. R. H. Woolridge,

[1] Vgl. Angew. Chem. 76, 111 (1964).

[1] Vgl. Angew. Chem. 75, 154 (1963).