

R	R ¹	R ²	(4), Ausb. (%)	(4), Erw.-P. (°C)	(4), M _n [a]
-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	96,6	65-73	9100
-(CH ₂) ₂ -	C ₂ H ₅	CH ₂ O ₂ C ₆ H ₅	90,3	61-66	10500
-(o-C ₆ H ₄)-	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	83,2	87-92	3850
-(o-C ₆ H ₄)-	C ₂ H ₅	CH ₂ O ₂ C ₆ H ₅	94,5	75-83	5880
-(o-C ₆ H ₄)-	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	71,0	134-138	4250
-(o-C ₆ H ₄)-	CH ₃	CH ₂ O ₂ C ₆ H ₅	92,8	85-92	3640

[a] Mittleres Molekulargewicht aus dampfdruckosmotischen Messungen.

längerung der Reaktionszeit reagieren diese unter Uramidierung und Abspaltung der Monocarbonsäuren R¹COOH zu vernetzten Harzen.

Eingegangen am 26. Oktober, ergänzt am 20. Dezember 1966 [Z 401]

[*] Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG,
437 Marl

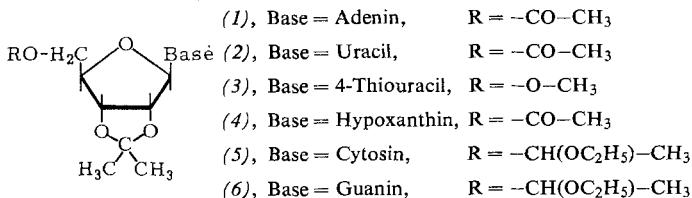
[1] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 48, 1746 (1965).

[2] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 698, 174 (1966).

NMR-Spektroskopischer Nachweis von Wasserstoffbrücken zwischen Inosin und anderen Nucleosiden

Von K. H. Scheit [*]

Das Auftreten einer Wasserstoffbrücke lässt sich im NMR-Spektrum an einer Verschiebung der Signale der beteiligten Protonen nach niedrigeren Feldstärken erkennen^[1]. Penman et al.^[2] und Miles^[3] konnten so Wasserstoffbrücken zwischen Guanosin und Cytidin, Thymin und Adenin, Uracil und Adenin nachweisen. 4-Thiouridin und Inosin sind als seltene Nucleoside in t-RNS enthalten; über ihre Funktion herrscht noch Unklarheit. Wir versuchten festzustellen, mit welchen Nucleosiden sich 4-Thiouridin und Inosin über Wasserstoffbrücken assoziieren können. Zum Nachweis schwächerer Wasserstoffbrücken ist die Verwendung eines inerten Lösungsmittels, wie Deuteriochloroform (CDCl₃), unerlässlich. Wir bereiteten daher die geschützten Nucleoside (1)-(6), die in Deuteriochloroform genügend löslich sind.



Wir verglichen die NMR-Spektren von Gemischen aus jeweils zwei Nucleosiden in CDCl₃ mit den Spektren der Komponenten bei gleicher Konzentration. Dabei fanden wir in einigen Fällen eine Verschiebung von NH-Signalen nach niedrigeren Feldstärken. Diese Verschiebung (Wechselwirkungsverschiebung) zeigt eine Wasserstoffbrücke zwischen den Basen der Nucleoside an.

Aus der Tabelle geht hervor, daß 4-Thiouridin (3) in CDCl₃ die Fähigkeit zur Assoziation mit Adenosin (1) und Inosin (4), aber nicht zu Cytidin (5) oder Guanosin (6) besitzt. 4-Thiouridin hat hinsichtlich der Bildung von Wasserstoffbrücken mit anderen Nucleosiden die gleiche Spezifität wie Uridin^[2]. Offensichtlich erfolgt auch eine Assoziation zwischen Inosin (4) und Adenosin (1) sowie zwischen Inosin (4) und Uridin (2). Die Fähigkeit der Nucleobase Hypoxanthin, mit Purinen und mit Pyrimidinen Wasserstoffbrücken zu bilden, könnte ein Grund für das Vorhandensein von Inosin in t-RNS sein. Die Wechselwirkungsverschiebungen lassen ver-

	Konz. (mol·l ⁻¹)	Wechselwirkungsverschiebung (-Werte [b])
(1) + (2) [a]	0,4	A NH ₂ -0,38; U N ³ -H -3,34 [c]
	0,2	A NH ₂ -0,56; U N ³ -H -3,08
(1) + (3)	0,4	A NH ₂ -0,38; TU N ³ -H -2,90
	0,2	A NH ₂ -0,54; TU N ³ -H -2,70
(1) + (4)	0,4	A NH ₂ -0,18; H N ¹ -H +0,1
	0,2	A NH ₂ -0,28; H N ¹ -H kein Signal
(2) + (4)	0,4	H N ¹ -H +0,37; U N ³ -H -0,75
	0,2	H N ¹ -H +0,32; U N ³ -H -0,55
(2) + (3)	0,4	U N ³ -H -; TU N ³ -H -
(3) + (4)	0,4	H N ¹ -H +0,35; TU N ³ -H -1,42
	0,2	H N ¹ -H +0,32; TU N ³ -H -1,22
(3) + (5)	0,4	C NH ₂ -; TU N ³ -H -
(3) + (6)	0,4	G N ¹ -H -; G NH ₂ -; TU N ³ -H -

[a] Molverhältnis in allen Fällen 1:1.

[b] Perkin-Elmer-Gerät, 32,4 °C, Tetramethylsilan (-CH₃ = 10) als innerer Standard. Negative Werte bedeuten Verschiebung nach niedrigerer, positive Werte Verschiebung nach höherer Feldstärke.

[c] A NH₂ = Adenin-6-NH₂; U N³-H = Uracil-N³-H; TU N³-H = 4-Thiouracil-N³-H; H N¹-H = Hypoxanthin-N¹-H; C NH₂ = Cytosin-4-NH₂; G N¹-H = Guanin-N¹-H; G NH₂ = Guanin-2-NH₂.

muten, daß die Wasserstoffbrücken Adenosin-Inosin, Uridin-Inosin und 4-Thiouridin-Inosin schwächer sind als die Wasserstoffbrücken Adenosin-Uridin oder Adenosin-4-Thiouridin.

Eingegangen am 14. Dezember, geändert am 23. Dezember 1966 [Z 405]

[*] Dr. K. H. Scheit

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Chemische Abteilung
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill, New York 1959, S. 5400.

[2] L. Katz u. J. Penman, J. mol. Biol. 15, 220 (1966).

[3] R. R. Shoup, H. T. Miles u. E. D. Becker, Biochem. biophys. Res. Commun. 23, 194 (1966).

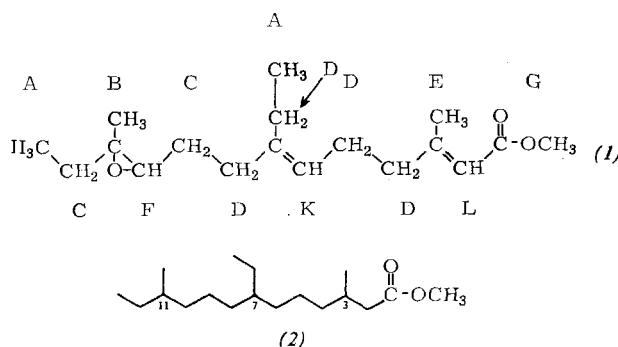
Die Struktur des Juvenilhormons

Von H. Röller, K. H. Dahm, C. C. Sweeley und B. M. Trost [*]

Die nachembryonale Entwicklung der Insekten wird durch das Häutungshormon (Ecdyson)^[1], das Juvenilhormon und einen adenotropen Faktor (Gehirnhormon) gesteuert. Wir haben das Juvenilhormon aus Abdomina männlicher Falter des Riesenseidenspinners *Hyalophora cecropia* isoliert^[2].

Katalytische Hydrierung von 20 µg Juvenilhormon (1) in Äthanol über Palladiumoxid lieferte ein Produkt (2), dem auf Grund des Massenspektrums (Molekülion bei m/e = 284) die Summenformel C₁₈H₃₆O₂ zugeordnet wurde. Die Fragmente höchster Intensität bei m/e = 101 und 74 sowie das Ion M-31 ließen auf eine Methoxycarbonylgruppe an einer aliphatischen Kette mit Methylverzweigung an C-3 schließen. Hinweise auf eine weitere funktionelle Gruppe waren dem Massenspektrum nicht zu entnehmen. Ionen mit verhältnismäßig hoher Intensität bei m/e = 143, 185 und 153 (185-32) deuteten auf eine Äthyl- oder Dimethylverzweigung an C-7. Das Massenspektrum von (1) enthält das Molekülion bei m/e = 294 und die Fragmente M-18, M-31 und M-32. Der Vergleich mit (2) führt für (1) zur Summenformel C₁₈H₃₀O₃. Das Hormon (1) enthält demnach drei hydrierbare Doppelbindungen oder Ringe sowie ein hydrogenolytisch leicht abspaltbares Sauerstoffatom. Katalytische Hydrierung von 30 µg (1) mit einem vergifteten Katalysator (Palladium auf Bariumsulfat mit Triäthylamin) ergab weitere Hydrierungsprodukte mit Molekülionen bei m/e = 296 und 298. In einem der Spektren deutete ein Ion hoher Intensität bei m/e = 211 (298-87) auf Verlust des Fragmentes C₅H₁₁O. Nach Abbau von 15 µg (1) mit Osmiumtetroxid und Perjodsäure wurde Lävulinaldehyd gaschromatographisch iden-

tifiziert. Ein zweites Abbauprodukt sollte nach seinem chromatographischen Verhalten ein Homologes des Lävulin-aldehyds sein.



Das NMR-Spektrum von 200 μg (1) enthält folgende Signale (angegeben sind δ -Werte bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard): A: 0,96 ppm, Tripplett, 6 H; B: 1,16 ppm, Singulett, 3 H; C: 1,22–1,70 ppm, nicht aufgelöstes Multiplett, 4 H; D: 1,80–2,30 ppm, breite Absorption; E: 2,12 ppm, schmales Dublett, $J = 0,8$ Hz, D und E zusammen 11 H; F: 2,46 ppm, Tripplett, 1 H; G: 3,59 ppm, Singulett, 3 H; K: 4,96 ppm, nicht aufgelöstes Multiplett, 1 H; L: 5,46 ppm, breites Singulett, 1 H.

Da die Verzweigungsstellen und die Positionen der Doppelbindungen durch Massenspektren und Abbau bestimmt sind, läßt sich damit das Juvenilhormon als 7-Äthyl-3,11-dimethyl-10-epoxy-2,6-tridecadiensäure-methylester identifizieren. Nach der Kopplungskonstanten J_{EL} und der chemischen Verschiebung von E hat die konjugierte Doppelbindung *trans*-Konfiguration. Vergleich der Halbwertsbreite des vom Proton K stammenden Signals mit dem entsprechender Terpenderivat lässt auch für die zweite Doppelbindung *trans*-Konfiguration vermuten. Über die Stellung der Substituenten am Oxiranring können wir noch keine Aussagen machen.

Eingegangen am 22. Dezember 1966 [Z 402]

[*] Dr. H. Röller und Dr. K. H. Dahm

Dept. of Zoology, University of Wisconsin
1117 West Johnson Street, Madison 53706, Wisc. (USA)

Dr. C. C. Sweeley

Dept. of Biochemistry and Nutrition,
Graduate School of Public Health, University of Pittsburgh
Pittsburgh 15213, Pa. (USA)

Dr. B. M. Trost

Dept. of Chemistry, University of Wisconsin
1112 West Johnson Street, Madison 53706, Wisc. (USA)

[1] P. Karlson, H. Hoffmeister, H. Hummel, P. Hocks u. G. Spitteler, *Chem. Ber.* 98, 2394 (1965); R. Huber u. W. Hoppe, *Chem. Ber.* 98, 2403 (1965); U. Kerb, P. Hocks, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Fürst, A. Langemann u. G. Waldvogel, *Tetrahedron Letters* 1966, 1387; J. B. Siddall, A. D. Cross u. J. H. Fried, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 862 (1966).

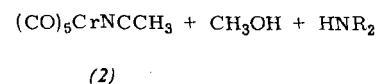
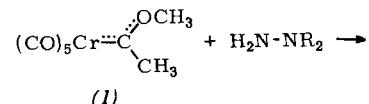
[2] H. Röller u. J. S. Bjerke, *Life Sciences* 4, 1617 (1965); H. Röller, J. S. Bjerke, D. W. Norgard u. W. H. McShan: *Proceedings of the International Symposium on Insect Endocrinology*, Brno, Czechoslovakia, 1966. Academic Press, New York-London (im Druck).

Neuartige Umlagerungen an Übergangsmetall-Carben-Komplexen

Von E. O. Fischer und R. Aumann[*]

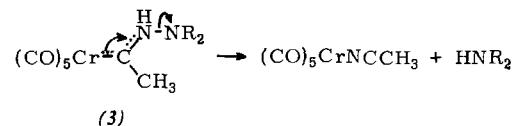
Bei der Umsetzung von (Methoxy-methylcarben)-pentacarbonyl-chrom(0) (1) [1] mit substituierten Hydrazinen des Typs $\text{H}_2\text{N}-\text{NR}_2$ in wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur entsteht Acetonitril-pentacarbonyl-chrom(0) (2) in hoher Ausbeute. Die Verbindung bildet gelbe Kristallblättchen vom

$\text{Fp} = 71^\circ\text{C}$ und zeigt dasselbe IR- und NMR-Spektrum wie der schon früher aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und CH_3CN dargestellte Komplex [2].

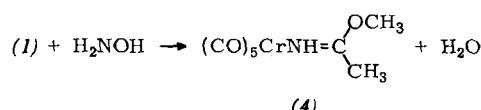


$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

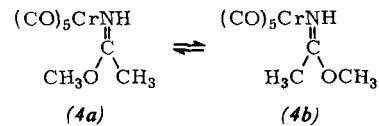
Die Reaktion verläuft vermutlich über den Hydrazino-methylcarben-Komplex (3), der sofort Amin abspaltet.



Bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydroxylamin auf (1) in Äther bei Raumtemperatur entsteht mit nahezu quantitativer Ausbeute gelbes Acetiminomethylester-pentacarbonylchrom(0) (4), das man durch Ausfällen mit Pentan isoliert.



Die Struktur dieses neuartigen Komplextyps wurde durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und Massenspektrum [3] festgelegt. Acetiminomethylester läßt sich durch Erhitzen von (4) auf ca. 200°C abspalten und kann gaschromatographisch nachgewiesen werden. Wir nehmen an, daß der Ligand über den Stickstoff gebunden ist, da das Massenspektrum $\text{Cr}-\text{N}$ -Fragmente aufweist. Die Verbindung (4) existiert in zwei Formen, die im Gleichgewicht stehen. NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen zeigten, daß sich die beiden Formen reversibel ineinander umlagern. Das Isomerieverhältnis (4a): (4b) beträgt bei 30°C 1,1:1; bei 50°C 1,8:1; bei 70°C 2:1.



Das NMR-Spektrum [4] von (4a) (gesättigte Lösung in C_6D_6 , bezogen auf das Restprotonensignal des Lösungsmittels bei 436 Hz) zeigt zwei Signale gleicher Intensität bei 142 Hz und bei 100 Hz; im NMR-Spektrum der Verbindung (4b) beobachtet man zwei Signale bei 167 Hz und bei 44 Hz.

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 413]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. R. Aumann
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] A. Maasböl, Dissertation, Technische Hochschule München, 1965.

[2] W. Strohmeier u. K. Gerlach, *Z. Naturforsch.* 15b, 622 (1960).

[3] Untersuchungen von J. Müller.

[4] Arbeitsfrequenz 60 MHz.