

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

[a] Mittleres Molekulargewicht aus dampfdruckosmotischen Messungen.

längerung der Reaktionszeit reagieren diese unter Uramidierung und Abspaltung der Monocarbonsäuren R<sup>1</sup>COOH 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

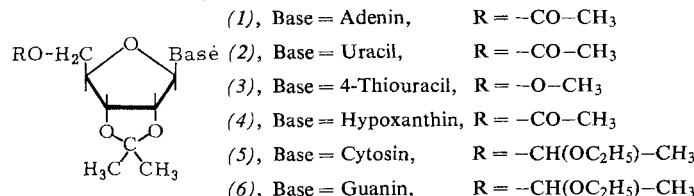
[1] H. Brechbühler, H. Büchi, E. Hatz, J. Schreiber u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 48, 1746 (1965).

[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<sup>[1]</sup>. Penman et al.<sup>[2]</sup> und Miles<sup>[3]</sup> 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 (CDCl<sub>3</sub>), 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 CDCl<sub>3</sub> 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 CDCl<sub>3</sub> 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<sup>[2]</sup>. 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 <sup>-1</sup> )	Wechselwirkungsverschiebung ( $\tau$ -Werte [b])
(1) + (2) [a]	0,4 0,2	$\Delta \text{NH}_2$ -0,38; $\text{U}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -3,34 [c] $\Delta \text{NH}_2$ -0,56; $\text{U}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -3,08
(1) + (3)	0,4 0,2	$\Delta \text{NH}_2$ -0,38; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -2,90 $\Delta \text{NH}_2$ -0,54; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -2,70
(1) + (4)	0,4 0,2	$\Delta \text{NH}_2$ -0,18; $\text{H}_{\text{N}^1-\text{H}}$ +0,1 $\Delta \text{NH}_2$ -0,28; $\text{H}_{\text{N}^1-\text{H}}$ kein Signal
(2) + (4)	0,4 0,2	$\text{H}_{\text{N}^1-\text{H}}$ +0,37; $\text{U}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -0,75 $\text{H}_{\text{N}^1-\text{H}}$ +0,32; $\text{U}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -0,55
(2) + (3)	0,4	$\text{U}_{\text{N}^3-\text{H}}^-$ ; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}^-$
(3) + (4)	0,4 0,2	$\text{H}_{\text{N}^1-\text{H}}$ +0,35; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -1,42 $\text{H}_{\text{N}^1-\text{H}}$ +0,32; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}$ -1,22
(3) + (5)	0,4	$\text{CNH}_2^-$ ; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}^-$
(3) + (6)	0,4	$\text{GNH}_2^-$ ; $\text{TU}_{\text{N}^3-\text{H}}^-$

[a] Molverhältnis in allen Fällen 1:1.

[b] Perkin-Elmer-Gerät, 32,4 °C, Tetramethylsilan ( $\tau\text{CH}_3$  = 10) als innerer Standard. Negative Werte bedeuten Verschiebung nach niedrigerer, positive Werte Verschiebung nach höherer Feldstärke.

[c]  $\text{ANH}_2$  = Adenin-6-NH<sub>2</sub>;  $\text{UN}^3-\text{H}$  = Uracil-N<sup>3</sup>-H;  $\text{TUN}^3-\text{H}$  = 4-Thiouracil-N<sup>3</sup>-H;  $\text{HN}^1-\text{H}$  = Hypoxanthin-N<sup>1</sup>-H;  $\text{CNH}_2$  = Cytosin-4-NH<sub>2</sub>;  $\text{GNH}_2$  = Guanin-N<sup>1</sup>-H;  $\text{GNH}_2$  = Guanin-2-NH<sub>2</sub>.

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

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 C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> 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 C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. 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 C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O. Nach Abbau von 15 µg (1) mit Osmiumtetroxid und Perjodsäure wurde Lävulinaldehyd gaschromatographisch iden-