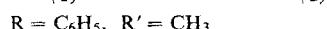
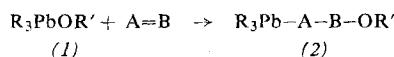
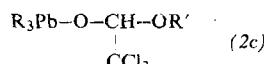
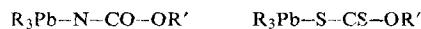


Additionsreaktionen an der Blei-Sauerstoff-Bindung beobachteten *A. G. Davies* und *R. J. Puddephatt*. So entstehen nach

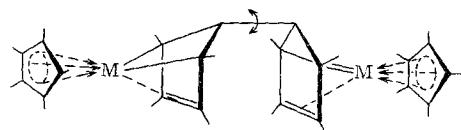


neuartige Blei-Stickstoff-, -Sauerstoff- und -Schwefel-Verbindungen, z.B. (2a) aus Methoxytriphenylblei und  $AB = 1\text{-Naphthylisocyanat}$ , Zers.-P. =  $135\text{--}141^\circ\text{C}$ ; (2b) aus (1) und  $AB = CS_2$ ,  $F_p = 93\text{--}95^\circ\text{C}$ ; (2c) aus (1) und  $AB = Cl_3CCHO$ , Zers.-P.  $96\text{--}100^\circ\text{C}$ . Sämtliche Verbindungen sind



genügend hydrolysestabil für eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung. Sie sind in  $0,02\text{--}0,04\text{ M}$  benzolischer Lösung monomer. (1) reagiert mit Hexachloraceton in Benzol exotherm. Die chromatographische Aufarbeitung ergibt neben Triphenylbleichlorid (ca. 40%) Trichlormethyltriphenylblei in 60-proz. Ausbeute,  $F_p = 171\text{--}171,5^\circ\text{C}$ , sowie Trichloressigsäure-methylester. Die Umsetzung mit Tribromacetaldehyd liefert Tribrommethyl-triphenylblei vom  $F_p = 135\text{--}140^\circ\text{C}$ . / *J. organometallic Chem.* 5, 590 (1966) / -Sch. [Rd 603]

Über monomeres und dimeres Dicyclopentadienyl-rhodium und -iridium berichten *E. O. Fischer* und *H. Wawersik*. Mit geschmolzenem Alkalimetall als Reduktionsmittel wurden aus  $[Rh(C_5H_5)_2]PF_6$  und  $[Ir(C_5H_5)_2]PF_6$  erstmals die ungeladenen Verbindungen  $Rh_2(C_5H_5)_4$  (1) bzw.  $Ir_2(C_5H_5)_4$  (2) hergestellt. (1) bildet sich in 8 % Ausbeute als orangegelbe kristalline Substanz, die ab  $120^\circ\text{C}$  im Hochvakuum sublimiert, sich oberhalb  $140^\circ\text{C}$  zersetzt und sich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer, in Hexan, Methanol und Wasser nicht löst. Die feste Substanz ist an Luft mäßig stabil, in Lösung oxidations- und temperaturempfindlich. (2) ist eine blaßgelbe Substanz (3 % Ausb.), die bei  $200^\circ\text{C}$  in monomerer Form sublimiert und sich bei Normaldruck oberhalb  $230^\circ\text{C}$  zersetzt. Sie ist in Benzol, Toluol und Chloroform schwerlöslich, in Hexan, Methanol und Wasser unlöslich. Die paramagnetischen Verbindungen liegen nur bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und in



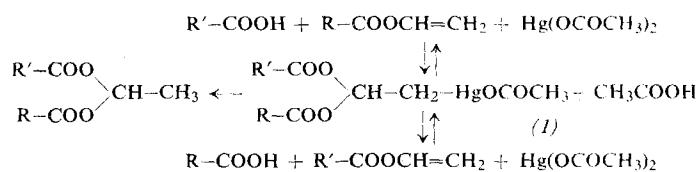
(3)  $M = Rh, Ir$

der Gasphase oberhalb ca.  $150^\circ\text{C}$  monomer vor, während sie sich bei Raumtemperatur zu diamagnetischen Metall(II)-Komplexen (3) dimerisieren. Die Struktur wurde durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt. / *J. organometallic Chem.* 5, 559 (1966) / -Sch. [Rd 604]

4-Hydroxy-2,5-dimethyl-2,3-dihydro-3-furanon (1), eine Aromakomponente der Ananas, haben *D. W. Hehry* und *R. M. Silverstein* durch basenkatalysierte Kondensation von Oxalsäure-dimethylester und Diglykolsäure-dimethylester zu 3,4-Dihydroxy-2,5-furandicarbonsäuredimethylester. Überführung in die 3,4-Bis-benzoyloxy-Verbindung, Reduktion mit  $LiAlH_4$  zum 2,5-Bis-hydroxymethyl-Derivat und Hydrierung

(Pd-C) des Dibenzooats synthetisiert. (1) bildet Kristalle vom  $F_p = 75\text{--}78^\circ\text{C}$ . Unter  $N_2$  bei tiefen Temperaturen gelagert, ist (1) monatelang stabil, während es bei Zimmertemperatur an Luft in 1-2 Tagen in ein viscoses Öl von verändertem Geruch übergeht. Die gleiche Verbindung erhielten *A. Hofmann* und *C. H. Eugster* durch Hydrogenolyse von Acetylformoin (4-Hydroxy-2,3,5-trioxo-oxan) mit  $Pd-C/H_2$  in Wasser. / *J. org. Chemistry* 31, 2391 (1966); *Helv. chim. Acta* 49, Sonderband Emile Cherbuliez, 53 (1966) / -De. [Rd 589]

Die von  $Hg(II)$ -Salzen katalysierte Vinyl-Austauschreaktion zwischen Vinylacetat und Carbonsäuren verläuft nach *H. Lüssi* über eine säurekatalysierte Addition von  $Hg(II)$ -acetat an die Vinyldoppelbindung. Die Organoquecksilber-



Zwischenverbindung (1) wurde isoliert und identifiziert ( $F_p = 87\text{--}89^\circ\text{C}$ ). Die Urvinylierung von Carbonsäuren mit Vinylestern verläuft wie im Formelschema angegeben. / *Helv. chim. Acta* 49, 1684 (1966) / -Ma. [Rd 585]

Eine Methode zur Untersuchung der Polarität der Mikroumgebung des aktiven Zentrums von Chymotrypsin beschreiben *J. Kallos* und *K. Avatis*. Wird die *p*-Nitrobenzolsulfonyl-(Nisyl)-Gruppe mit dem Serinrest des aktiven Zentrums verbunden, dann zeigt diese die spektralen Eigenschaften der Nisylester in Cyclohexan. Bei reversibler Auseinanderfaltung des Proteins durch schwaches Erhitzen ändert sich das Spektrum des Nisylchymotrypsins: es ähnelt den Spektren von Nisylestern in Wasser. Anscheinend befindet sich im nativen Enzym das Serin in einem hydrophoben Bereich und kann reversibel der polaren Außenumgebung exponiert werden. / *Biochemistry* 5, 1979 (1966) / -Ma. [Rd 586]

Der histochemische Nachweis von Thiolgruppen gelingt mit 4-Jodacetamido-1-naphthol, das mit HS-Gruppen in Proteinen zu Thioäthern reagiert, welche mit diazotiertem 4-Amino-2,5-bisäthoxybenzanilid einen blauen Farbstoff bilden. Aus den beiden Reagentien allein entsteht auch ein blauer Farbstoff, der sich aber leicht mit organischen Lösungsmitteln auswaschen lässt. Bei histochemischen Präparaten kann also der HS-gruppenhaltige Bereich genau lokalisiert werden. Die von *K. C. Tsou* und *A. M. Seligman* durchgeführte Synthese des 4-Jodacetamido-1-naphthols geht von 4-Amino-1-naphthol aus, das in die 4-Chloracetamido-Verbindung und anschließend mit  $NaJ$  in das Endprodukt übergeführt wird (20 % Gesamtausbeute, rosa Kristalle vom  $F_p = 199^\circ\text{C}$  (wäbr. Methanol)). / *J. med. Chemistry* 9, 640 (1966) / -De. [Rd 587]

Myxinol-disulfat ist das wichtigste Gallensalz der Inger (Myxinidae), wie *G. A. D. Haslewood* fand. Die Myxinidae (sehr primitive Vertebraten) zeichnen sich durch sehr große Gallenblasen aus. Aus den Inger-Species *Eptatretus stoutii* und *Myxine glutinosa* wurde ein kristalliner Alkohol, das Myxinol,  $F_p = 206^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -15^\circ$  ( $3\beta,7\alpha,16\alpha,27$ -Tetrahydroxy- $\beta$ -cholestan) isoliert. Diese Verbindung kommt in den beiden Species als 3,27-Bis-sulfatester vor, der in Form des Na-Salzes (Kristalle aus Methanol) abgetrennt werden konnte,  $F_p = 195^\circ\text{C}$  (Zers.). Das Salz schmeckt stark bitter. Das Ba-Salz schmilzt bei  $147\text{--}148^\circ\text{C}$  unter Zersetzung. / *Biochem. J.* 100, 233 (1966) / -De. [Rd 588]

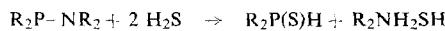
Die Bedingungen der tRNS-Bindung an Ribosomen untersuchte C. G. Kurland. Ribosomen aus *Escherichia coli* wurden u.a. durch Ammoniumsulfatfraktionierungen so weit gereinigt, daß sie weder GTP noch die Transferasen enthielten. Für die Bindung der tRNS war lediglich mRNS (Poly-U) bei geeigneter Salzkonzentration ( $2 \times 10^{-2}$  M MgCl<sub>2</sub>) nötig. Zugabe von GTP oder Transferasen bewirkte weder eine Beschleunigung der tRNS-Bindung noch eine Erhöhung der gebundenen Menge. Phenylalanyl-tRNS und desacylierte tRNS wurden ohne qualitativen und quantitativen Unterschied gebunden. Die für die Polypeptidsynthese nötigen Cofaktoren, GTP, Transferase I und II, haben demnach ihre Funktion in der Knüpfung der Peptidbindungen nach der Bildung des Komplexes Ribosom/mRNS/tRNS. / J. molecular Biol. 18, 90 (1966) / -Hö. [Rd 571]

tien leicht entfernt werden; z. B. läßt sich  $O_2N-C_6H_4-S-Lys-(OCH_3)-CO-OC(CH_3)_3$  durch HCN/Essigsäure,  $SO_2$ /Methanol/Wasser und Thioacetamid/Essigsäure gut in  $H-Lys-(OCH_3)-CO-OC(CH_3)_3$  spalten. Die Anwendung dieser Methode bei der Peptidsynthese an einem Träger nach Merrifield stößt noch auf technische Schwierigkeiten. / Helv. chim. Acta 49, 1330 (1966) / -WG. [Rd 599]

Die Halbwertszeiten der  $^{129}\text{Sn}$ -Kernisomeren wurden von P. Chu und J. A. Marinsky überprüft. Während sich die Existenz eines Kernisomeren mit  $\tau_{1/2} \approx 6$  bis 7 m, das bereits von Hagebo sowie Dropesky und Orth gefunden wurde, bestätigt hat, erhielten die Autoren für das von Hagebo postulierte Isomere mit  $\tau_{1/2} \approx 1$  h keinen Anhaltspunkt. Nach einer minütigen Neutronenbestrahlung einer  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Probe wurde deren Lösung nach einer neuen Methode mit  $\text{NaJ} + \text{HClO}_4$  unter Zusatz eines Sn(IV)-Trägers aufgearbeitet und  $^{129}\text{Sn}$  über eine benzolische Phase abgetrennt. Dabei wurde mit Sicherheit ein Isomeres mit  $\tau_{1/2} = 2,0$  m festgestellt. Diese beiden kurzen Halbwertszeiten des  $^{129}\text{Sn}$  passen ausgezeichnet in die für Isotope gleichen Spins und gleiche Parität ( $^{123}\text{Sn}$ ,  $^{125}\text{Sn}$ ,  $^{127}\text{Sn}$ ) zu fordernden linearen Beziehungen  $\log \tau_{1/2}$ -Massenzahl. / J. inorg. nuclear Chem. 28, 1339 (1966) / -WG. [Rd 596]

Eine extraintestinale Protease von Schmeißfliegen (*Calliphora erythrocephala* Meigen) fand J. G. Moser. Die Larven der Fliege können unter sterilen Bedingungen auf Agar gehalten werden. Während ca. 100 Stunden scheiden sie mit dem Kot eine Protease aus, deren Gesamtaktivität die nach dieser Zeit in den Larven vorhandene Proteaseaktivität etwa um den Faktor 100 übertrifft und deren spezifische Aktivität ca. 350-mal höher liegt als im Überstand des Larvenaufschlusses. Die Protease unterscheidet sich signifikant von Trypsin und Chymotrypsin durch die Wirkungsspezifität und die starke Säureempfindlichkeit. Das flache pH-Optimum liegt zwischen 7,2 und 9,4. In der oxidierten B-Kette des Insulins wurden folgende Peptidbindungen gespalten: Ser-His, His-Leu, Leu-Val, Gly-Phe und Phe-Phe. Azocasein wird mit etwa der gleichen Kinetik wie durch Trypsin zerlegt.  $\text{N}\alpha$ -Benzoylarginin- $\beta$ -naphthylamid (Trypsinsubstrat) wird nicht angegriffen. Die maximale spezifische Aktivität nach Anreicherung ist mit der des Trypsins vergleichbar. / Biochem. Z. 344, 337 (1966); Umschau 66, 540 (1966) / -Hö. [Rd 575]

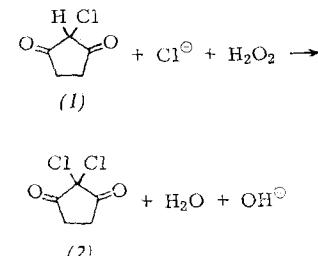
**Zwei neue Synthesen für sekundäre Phosphinsulfide beschreibt Ludwig Maier.** Dialkylamino-dialkyl- und -diaryl-phosphine reagieren in siedender benzolischer Lösung fast quantitativ mit  $H_2S$  unter Bildung sekundärer Phosphinsulfide.



Außerdem lassen sie sich aus Thiophosphiten und metallorganischen Verbindungen in hoher Ausbeute darstellen. Addiert man sekundäre Phosphinsulfide an Olefine oder kondensiert sie mit Dialkylaminomethanolen, so erhält man unsymmetrische tertiäre Phosphinsulfide. Beispiele:

$(CH_3)_2P(S)H$ ,  $K_p = 48-50^\circ C/0,4$  Torr (Ausb. 94 %);  
 $(C_6H_5)(C_2H_5O)P(S)H$ ,  $K_p = 120-127^\circ C/0,2$  Torr (54 %)  
 $(CH_3)_2(n-C_{14}H_{29})PS$ ,  $K_p = 186-190^\circ C/0,2$  Torr (100 %)  
 $(C_6H_5)_2(cyclo-C_6H_{11})PS$ ,  $F_p = 180-185^\circ C$  (77 %). / Helv  
chim. Acta 49, 1249 (1966) / -WG. [Rd 597]

**Chlorperoxidase** haben *L. P. Hager, D. R. Morris* und Mitarbeiter gereinigt, kristallisiert und auf die Spezifität gegenüber Halogeniden untersucht. Chlorperoxidase aus *Caldariomyces fumago* ist ein Glykoprotein vom Molekulargewicht ca. 42000 und enthält Eisen(III)-protoporphyrin IX als prosthetische Gruppe. Das Enzym katalysiert die C-Halogenierung von Akzeptoren wie  $\beta$ -Ketosäuren, cyclischen Diketonen und substituierten Phenolen. Für einen optischen Test eignet sich die Umwandlung von 2-Chlor-1,3-cyclopentandion (1) in



2,2-Dichlor-1,3-cyclopentandion (2), wobei die hohe UV-Absorption von (1) verschwindet. [(1)  $\lambda_{\text{max}} = 242, 248 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 20000$ ; (2)  $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ m}\mu$ ,  $\epsilon = 160$ ]. Die Umsatzzahl beträgt mit Chlorid 67000 mol/mol Enzym/min, mit Bromid das Doppelte. Auch Jodid wird umgesetzt, doch stört die Entstehung von elementarem Jod. Fluorid tritt als Hemmstoff auf. / J. biol. Chemistry 241, 1763, 1769 (1966) / Hö.

Über Darstellung und Struktur ketten- und ringförmiger Polyphosphine berichtet Ludwig Maier. Beispielsweise entsteht das neue Triphosphin  $\text{CH}_3\text{P}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ,  $\text{Fp} = 130\text{--}134^\circ\text{C}$ , durch Reaktion von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$  mit  $\text{CH}_3\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  in Xylol. Bei mehreren bereits bekannten ringförmigen Polyphosphinen wurde durch Molekulargewichtsbestimmungen und Röntgenstrukturanalysen die Struktur richtiggestellt. Zum Beispiel liegt  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$  ( $\text{Fp} = 149\text{--}150^\circ\text{C}$ ) nicht als Vierring, sondern als gleichseitiger Fünfring der ungefähreren Symmetrie  $\text{C}_s$  vor.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$  ( $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$ ), dessen sechs P-Atome zu einem Sechsring in Sesselform angeordnet sind und dessen Phenylgruppen äquatorial vorliegen, kristallisiert zumindest in vier Formen. / *Helv. chim. Acta* 49, 1119 (1966) / -WG. [Rd 598]

**Aminopeptidase B**, eine Exopeptidase mit bisher nicht bekannter Wirkungsspezifität, haben *V. K. Hopsu*, *K. K. Mäkinen* und *G. G. Glenn* aus Rattenleber isoliert und 1100-fach angereichert. Das Enzym spaltet N-terminales Lysin und Arginin ab; die einzige bisher gefundene Ausnahme war die Spaltung von Gly-L-Lys. Als Substrat für Aktivitätstests dienten Arginyl- und Lysyl-naphthylamid. Eine Stereospezifität gegenüber L- und D-Form besteht nicht. Das Molekulargewicht liegt nach Gelfiltrationsversuchen an Sephadex G 100 bei 95 500, das pH-Optimum bei 7. Chlorid aktiviert recht spezifisch; Komplexbildner und Schwermetallionen, Disulfid- und Thiolreagentien hemmen. Nach Behandlung mit Komplexbildnern konnte keine Reaktivierung mit Metallionen gefunden werden. / Arch. Biochem. Biophysics 114, 557-567 (1966) / -Hö. [Rd 574]

Über die selektive Spaltung substituierter Phenylthio-(Phenylsulfonyl-)Schutzgruppen bei Peptidsynthesen berichten *W. Kessler* und *B. Iselin*. Die *o*-Nitrophenylthiogruppe eignet sich ausgezeichnet zum Schutz  $\alpha$ -ständiger Aminogruppen, insbesondere bei komplizierten Peptiden, die zusätzlich säurelabile Gruppen wie *tert*-Butoxycarbonyl zum Schutz der Seitenkette trifunktioneller Aminosäuren enthalten. Die *o*-Nitrophenylthiogruppen können durch nucleophile Agen-