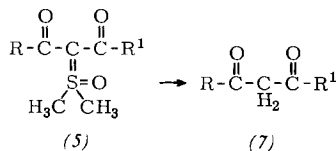
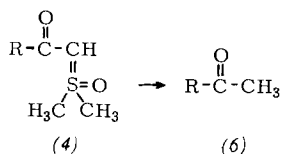


ungesättigten Amiden gestatten Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Carbonyl- und Iminfunktionen reagieren mit (1) unter Methylenübertragung zu Dreiring-Heterocyclen.



Aromatische Nitrile gehen unter Prototropie in konjugierte Vinylsulfonium-Salze (2) über. Aus Benzonitril entsteht außerdem der neuartige Heterocyclus (3).

Isocyanate werden von (1) nicht in die α -Lactame umgewandelt, sondern bilden stabile, kristalline Schwefelylide vom Typ (4) oder (5). Durch Entschwefelung, z.B. mit Nickel, entstehen daraus die Carbonyl- bzw. 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen (6) und (7). Die gleichzeitige Einwirkung eines elektrophilen und nucleophilen Reaktionspartners auf die Ylide führt unter Austritt von Dimethylsulfoxid zu Derivaten dieser Carbonyl-Verbindungen.

Die Thermolyse von (4) verläuft je nach Art des Restes R entweder unter Umkehrung der Bildungsgleichung oder – bei Kupferkatalyse – unter Abspaltung von Ketocarbon.

[GDCh-Ortsverband Ludwigshafen, am 13. Januar 1967]

[VB 70]

RUNDSCHAU

Die Stöchiometrie der GTP-Spaltung bei der Proteinbiosynthese untersuchten *F. Lipman* und Mitarbeiter. Bei Vorliegen des reaktiven Komplexes Ribosom/mRNS/Aminoacyl-tRNS sind zu Peptidbildung außer einem Thiol und Ammoniumionen noch GTP und ein Enzymsystem nötig. Dieses konnte soweit gereinigt werden, daß die enthaltene GTPase-Aktivität weitgehend eliminiert war. Wurden bei bisherigen Versuchen mit dem Enzymsystem pro geknüpften Peptidbindung etwa 500 Moleküle GTP gespalten, so konnte hier ein Verhältnis 1:2 erreicht werden.

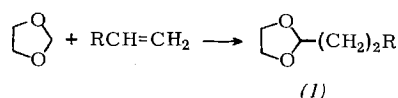
Oberhalb einer etwa in der Höhe der Peptidsyntheseaktivität liegenden Blind-GTPase-Aktivität konnte dann gezeigt werden, daß pro gebildete Peptidbindung ein GTP gespalten wird. Das Enzymsystem ließ sich in drei Komponenten zerlegen: T_s (relativ stabil), T_u (sehr hitzelabil) und G (das die GTPase-Aktivität enthält). Bisher waren zwei Komponenten (A und B bzw. I und II) bekannt. Die Versuche wurden mit dem System aus *Escherichia coli* und *Pseudomonas fluorescens* unternommen; beobachtet wurde die poly-U-gesteuerte Polypheylalaninsynthese. Die Komponenten aus den beiden Mikroorganismen waren austauschbar. / *Proc. nat. Acad. Sci. USA* 55, 212, 1562 (1966) / –Hö. [Rd 633]

Für die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur T_m geben *E. A. Kraut* und *G. C. Kennedy* eine einfache Beziehung der Form

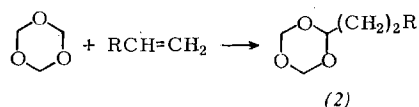
$$T_m = T_m^0 (1 + C \Delta V / V_0)$$

an, wo T_m^0 die Schmelztemperatur und V_0 das Volumen bei 1 atm bedeuten. $\Delta V / V_0$, die „isotherme Kompression“, ist $(V_0 - V) / V_0$ und variiert von Null bei 1 atm bis Eins bei unendlichem Druck. C ist eine stoffspezifische Konstante. Bei Substanzen, die im untersuchten Druckbereich keine polymorphen Umwandlungen zeigen, läßt sich mit der angegebenen Formel die Schmelztemperatur bis zu Werten der isothermen Kompression von etwa 0,5 extrapolieren. Polymorphe Umwandlungen geben sich durch Unstetigkeiten im Diagramm Schmelzpunkt gegen Kompression zu erkennen. Die Gültigkeit der Beziehung wurde an mehreren Metallen, Natriumchlorid und Eis geprüft. / *Physic. Rev.* [2] 151, 668 (1966) / –Hz. [Rd 646]

Die lichtinduzierte Addition cyclischer Acetale an terminale Olefine ohne Ringspaltung beschreiben *D. Elad* und *I. Rosenthal*. Aus 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxan entstanden hauptsächlich die 1:1-Addukte (1) bzw. (2) (Ausb. etwa 20%). Die Umsetzung wird durch UV-Bestrahlung oder Sonnen-

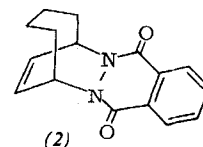
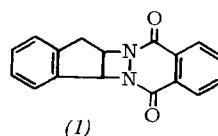


R = C_5H_{11} , C_6H_{13} , C_8H_{17}



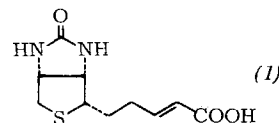
belichtung eines Gemisches von Olefin und Acetal in Gegenwart von Aceton durchgeführt. / *Chem. Commun.* 1966, 684 / –Ma. [Rd 611]

Die 1,2-Cycloaddition einer Azogruppe an ein Olefin beobachteten *O. L. Chapman* und *S. J. Dominianni*. Phthalazin-1,4-dion addiert sich an Inden zum Addukt (1), $\text{Fp} = 256$ bis 258°C (Zers.), 58% Ausbeute. Phenanthren gibt sehr wahrscheinlich ein analoges Produkt durch Addition in 9,10-Stellung. 1,3-Cyclooctadien addiert Phthalazin-1,4-dion zu



(2), $\text{Fp} = 314\text{--}315^\circ\text{C}$, 60% Ausbeute. (2) ist das erste Diels-Alder-Addukt von 1,3-Cyclooctadien. Die Bildung bei ca. 0°C zeigt den starken dienophilen Charakter von Phthalazin-1,4-dion. / *J. org. Chemistry* 31, 3862 (1966) / –Ma. [Rd 641]

α -Dehydrobiotin (1), bisher unbekannt, wurde von *L. J. Hanka*, *M. E. Bergy* und *R. B. Kelly* aus dem Kulturfiltrat von *Streptomyces lydicus* isoliert und IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert; $\text{Fp} = 238\text{--}240^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{25} = +92^\circ$ (0,1N NaOH). (1) wirkt in vitro auf eine Anzahl grampositiver und gramnegativer Bakterien und Pilze antibiotisch. Die



antimikrobielle Wirkung wird von Biotin aufgehoben. (1) ist ein Biotin-Antimetabolit. Bei katalytischer Hydrierung an Pd/Kohle geht (1) in (+)-Biotin über. / *Science (Washington)* 154, 1667 (1967) / –Ma. [Rd 644]