

Von Ochs^[5] wird berichtet, daß Wasserkäfer, insbesondere *Gyrinus*, in den Alpen als Aphrodisiakum für Rinder und Pferde verwendet werden. *Gyrinus*, ein zu einer anderen Familie gehörender Käfer, erzeugt nach unseren bisherigen Untersuchungen keine Steroide. Wahrscheinlich wird von der Landbevölkerung der im gleichen Biotop lebende und ähnlich aussehende *Gyrinus* mit *Ilybius* verwechselt.

Eingegangen am 28. April 1967 [Z 501]

[*] Prof. Dr. H. Schildknecht, Dipl.-Chem. H. Birringer und Dr. U. Maschwitz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] 26. Mittl. über Arthropoden-Abwehrstoffe; 25. Mittl.: H. Schildknecht u. W. F. Wenneis, *Tetrahedron Letters* 1967, 1815. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für vielfache Unterstützung dieser Arbeiten, Herrn H. Schaefflein für die Bestimmung der Käfer.

[2] H. Schildknecht, R. Siewerdt u. U. Maschwitz, *Angew. Chem.* 78, 392 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 421 (1966).

[3] H. Schildknecht, R. Siewerdt u. U. Maschwitz, *Liebigs Ann. Chem.* 703, 182 (1967).

[4] H. Schildknecht, D. Hotz u. U. Maschwitz, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[5] G. Ochs, *Entomol. Blätter* 62, 14 (1966).

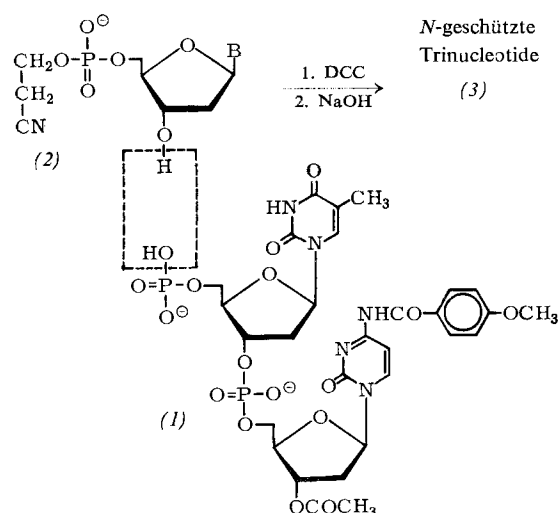
Synthese und Matrizeneigenschaften von Desoxyoligonucleotiden mit repetierenden Tripletsequenzen^[1]

Von F. Cramer, W. Frölke und H. Matzura^[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Synthese von höheren Oligonucleotiden ist es notwendig, die bisher geübten Verfahren des schrittweisen Aufbaus durch Anfügen von je einem Nucleotid durch Methoden zu ersetzen, mit denen kürzere Oligonucleotide zu größeren Einheiten zusammengefügt werden können (Block-Kondensation). Wir kondensierten Trinucleotide des Typs pXpTpC^[2] zu Oligonucleotiden (pXpTpC)_n. Das geschützte Dinucleotid pTpC (1)^[3] wurde mit den β-Cyanäthyl-nucleotiden (2) umgesetzt. Die Synthese erfolgte also im Gegensatz zu bisherigen Verfahren so, daß eine freie OH-Gruppe an C-3' des Mononucleotids mit einem Phosphat-Rest an C-5' des Dinucleotids reagiert.

Zur Darstellung der Dinucleotid-Komponente (1) wurde Thymidyl-5'-β-cyanäthylphosphat mit *N*-Anisoyl-3'-O-acetyl-desoxycytidyl-5'-phosphat im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Nach partieller Verseifung mit 1 N NaOH betrug



- (a), B = Thymyl
(b), B = *N*-Anisoyl-cytosyl
(c), B = *N*-Benzoyl-adenyl

die Ausbeute an reinem 5'-O-Phosphorylthymidyl-(3' → 5')-*N*-anisoil-desoxycytidin 38 bis 40 %^[3]. Die Acetylierung der freien 3'-Hydroxygruppe des Dinucleotids mit Essigsäureanhydrid schloß sich an. (1) wurde dann mit der doppelten molaren Menge der Mononucleotide (2) umgesetzt. Sowohl zur Darstellung der β-Cyanäthylester der Mononucleotide als auch der Di- und Trinucleotide wurden die betreffenden Pyridiniumsalze in wasserfreiem Pyridin mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) umgesetzt; die Reaktionszeit bei der Kondensation von β-Cyanäthanol mit den Mononucleotiden betrug 24 Std. bei Raumtemperatur, während bei der Synthese der Di- und Trinucleotide eine Reaktionszeit von drei Tagen die günstigsten Ergebnisse brachte. Nach Abspalten der β-Cyanäthyl- und Acetyl-Schutzgruppen wurden die Reaktionsgemische an DEAE-Cellulosesäulen (Carbonatform) getrennt. Eluiert wurde mit einem Triäthylammonium-hydrogencarbonat-Gradienten bei 3 °C. Die Ausbeuten an nur noch *N*-geschützten Trinucleotiden betrugen: 49,9 % (3a), 44,5 % (3b) und 45,2 % (3c).

Je 0,05 μmol (3a)–(3c) wurden als Pyridiniumsalze mit einem dreifachen Überschuß 2,4,6-Trisopropylbenzol-sulfonsäurechlorid^[4] in wasserfreiem Pyridin während 12 Std. bei Raumtemperatur zu Hexa-, Nona-, Dodeca- und zum Teil höheren Polynucleotiden kondensiert. Tabelle 1 zeigt die Ausbeuten nach Abspalten der Schutzgruppen und papierchromatographischer Trennung in *n*-Propanol/konz. Ammoniak/Wasser (55:10:35).

Tabelle 1. Produktverteilung (%) bei der Block-Kondensation der Trinucleotide (3).

Eingesetztes Trinucleotid	Verteilung der Produkte [a]				
	Cycl. Trinucleotid	n = 1	n = 2	n = 3	n ≥ 4
(3a)	24,4	22,2	17,9	16,3	19,7
(3b)	23,2	24,6	22,2	12,4	17,5
(3c)	23,5	18,7	18,2	13,2	26,4

[a] n = Zahl der Trinucleotideinheiten pro Oligonucleotidkette.

Die Oligomeren ab Dodecanucleotid wurden als einsträngige Matrizen für RNS-Polymerase (E.C. 2.7.7.6)^[5] verwendet. Der Einbau von Nucleosidtriphosphaten, von denen in Parallelversuchen jeweils eines ¹⁴C-markiert war, in RNS wurde bis zur Dauer von 2 Std. verfolgt und entsprach dem Basenverhältnis in der DNS-Matrize (Tabelle 2). Versuchsansatz: 0,25 ml bei 20 °C. 0,03 M Tris-Acetat-Puffer

Tabelle 2. Einbau von Nucleotiden in RNS mit synthetischen Matrizen.

Matrize	Einbau (nMol) nach 90 min		
	A	U	G
(CTC) _{n ≥ 4}	4,65	—	9,50
(ATC) _{n ≥ 4}	4,20	4,10	3,90
(TTC) _{n ≥ 4} [a]	24,30	—	12,20

[a] In diesem Versuch wurde die 2,5-fache Enzymmenge eingesetzt.

(pH = 7,9), 0,13 M NH₄Cl, 0,03 M Mg-Acetat. — 10^{−3} M GTP und 0,5·10^{−3} M ATP oder je 10^{−3} M ATP, GTP und UTP oder 10^{−3} M ATP und 0,5·10^{−3} M GTP. — 0,01 M Phosphoenolpyruvat, 20 μg/ml Pyruvatkinase, 1,0 O.D.-Einheiten Matrize, 100 μg Protein (Enzymaktivität 200 E/mg Protein).

Eingegangen am 21. April und 5. Mai 1967 [Z 514]

[*] Prof. Dr. F. Cramer, Dipl.-Ing. W. Frölke und Dr. H. Matzura
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] Synthese von Oligo- und Polynucleotiden; 10. Mitteilung. — 9. Mitteilung: F. Eckstein, *Chem. Ber.*, im Druck.

[2] Folgende Abkürzungen werden verwendet:

p = Phosphat ATP = Adenosintriphosphat
X = beliebiges Nucleosid GTP = Guanosintriphosphat
T = Thymidin UTP = Uridintriphosphat
C = Cytidin DCC = Dicyclohexylcarbodiimid
A = Adenosin RNS = Ribonucleinsäure
U = Uridin DNS = Desoxyribonucleinsäure
G = Guanotin

[3] Vgl. E. Ohtsuka, M. W. Moon u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 87, 2956 (1965).

[4] R. Lohrmann u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 88, 829 (1966).

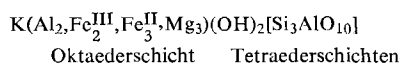
[5] W. Zillig, E. Fuchs u. R. Millette: Procedures in Nucleic Acid Research. Harper & Row, New York 1966, S. 323.

Mössbauerspektrum des Eisens im Glaukonit

Von U. Hofmann, E. Fluck und P. Kuhn[*]

Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Glaukonit ist dem glimmerartigen Tonmineral Illit nahe verwandt und ist praktisch identisch mit Seladonit^[1]. Alle drei Minerale sind durch einen Gehalt an Eisen mehr oder weniger grün gefärbt. Seladonit wird als grüne Pigmentfarbe unter dem Namen Veroneser Grün verwendet. Die Minerale sind Schichtsilikate. Ihre Idealformel



entspricht der Formel der Glimmer, doch liegt der Gehalt an Kalium oft etwas niedriger als in der Idealformel.

Als Ursache der grünen Farbe vermutet man Fe(II)-Ionen, denn unseres Wissens ist nur eine olivgrüne Modifikation des NaFeO_2 ^[2] als Sauerstoff enthaltene Verbindung bekannt, die durch Fe(III)-Ionen grün gefärbt ist. Alle anderen Fe(III)-Verbindungen sind farblos, gelb, braun oder rot.

Da die chemische Analyse des FeO nicht immer sichere Ergebnisse liefert, wurde am Glaukonit das Mössbauerspektrum des ^{57}Fe gemessen^[3].

Mehrere Glaukonite gaben zu wenig aufgelöste Mössbauerspektren, wahrscheinlich weil sie zu wenig Eisen enthielten. Doch konnte aus dem Rosenthaler Formsand Ia der Firma Bongsche Mahlwerke, Süchteln/Rheinland, ein Material herausgeschlämmt werden, das außer Glaukonit nur 2 % Quarz und 0,3 % Calcit enthält. Sein Eisengehalt betrug 15,5 % als Fe_2O_3 berechnet und im Glaukonitgitter gebunden sowie 0,6 % freies Fe_2O_3 . Die chemische Analyse ergab 0,9 % FeO neben 15,4 % Fe_2O_3 .

Bei eisenhaltigen Silicaten liegt die Isomerieverschiebung im Mössbauerspektrum bei -130°C auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bezogen für Fe(III)-Ionen bei +0,5 bis +0,75 mm/sec, für Fe(II)-Ionen bei +1,3 bis +1,6 mm/sec^[4]. Der Schwerpunkt des beobachteten Dubletts (vgl. Abb. 1) liegt bei +0,72 mm/sec und zeigt also Fe(III) an.

Der geringe analytisch gefundene Gehalt an Fe(II) tritt im Mössbauerspektrum nicht in Erscheinung.

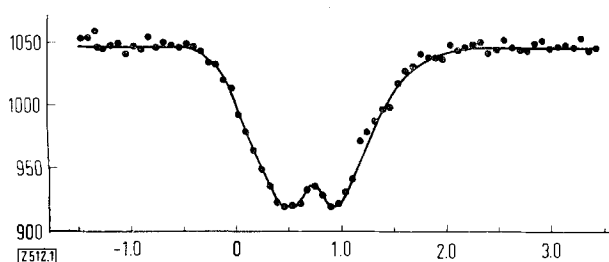


Abb. 1. Fe-Mössbauerspektrum eines Glaukonits. Ordinate: Durchlässigkeit (willkürliche Einheiten). Abszisse: Geschwindigkeit (mm/sec).

Die Quadrupolaufspaltung des Dubletts beträgt bei Eisen(III)-silicaten bis zu 1 mm/sec. Bei unserem Glaukonit beträgt sie 0,57 mm/sec. Gemäß unserem Mössbauerspektrum haben alle Eisen-Ionen im wesentlichen die gleiche koordinative Umgebung. Das bedeutet, daß praktisch alle Fe(III)-Ionen in der Oktaederschicht des Gitters liegen und nicht in nennenswertem Umfang in der Tetraederschicht.

Da Fe(II) dem Mössbauerspektrum und der chemischen Analyse nach nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, wird die grüne Farbe des Glaukonits also offenbar durch Fe(III)-Ionen in oktaedrischer Umgebung bewirkt. Gleiches dürfte für den Seladonit und allgemein für Schichtsilicate gelten, die Eisen im Gitter enthalten.

Eingegangen am 19. April und 5. Mai 1967 [Z 512]

[*] Prof. Dr. U. Hofmann, Doz. Dr. E. Fluck und Dipl.-Phys. P. Kuhn
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] J. W. Gruner, American Mineralog. 20, 699 (1935); E. Maegdefrau u. U. Hofmann, Z. Kristallogr. (A) 98, 31 (1937).

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 49, 255 (1936).

[3] E. Fluck, Fortschr. chem. Forsch. 5, 395 (1966).

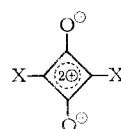
[4] M. DeCoster, H. Pollak u. S. Amelinckx, Physica Status solidi 3, 283 (1963).

Das Cyclobuten-dylium-Kation, ein neuartiger Chromophor aus Quadratsäure

Von H.-E. Sprenger und W. Ziegenbein[*]

Herrn Professor F. Asinger zum 60. Geburtstag gewidmet

Tertiäre Amine^[1] und Azulene^[2] bilden — ähnlich wie aktive Pyrrole und Phenole^[3] — mit Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion) glatt Kondensationsprodukte, die das Strukturelement des Cyclobutenonolats enthalten. Obwohl diese Verbindungen tieffarbig sind, ist es problematisch, sie als Cyaninfarbstoffe aufzufassen^[4]. In Übereinstimmung mit den Anschauungen über den aromatischen Charakter und mit Ergebnissen anderer Autoren^[5] kann diesen Farbstoffen Struktur (1) zuerteilt werden.



(1a), X = N, N-Dialkylamino-phenyl

(1b), X = 1-Azulenyl

(2), X = -CH=Z

Verbindung	Z	λ_{max} (m μ)	Fp ($^\circ\text{C}$)	Ausb. (%)
(2a)		730, 670, 480, 443, 334, 273 (CHCl ₃)	320 (Zers.)	30
(2b)		670, 490, 372, 347, 291 (CHCl ₃)	300 (Zers.)	80
(2c)		678, 495, 435, 390, 354, 290 (DMF)	286 (Zers.)	42
(2d)		630, 279,5 (CHCl ₃)	301,5	92