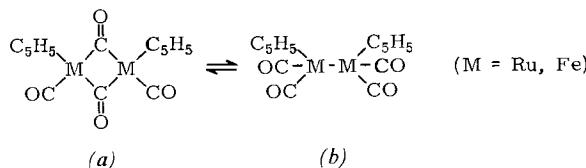
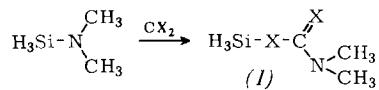


Die Isomerieverhältnisse bei Metall-Komplexen studierten R. D. Fischer, A. Vogler und K. Noack. Die Analyse der C–O-Schwingungen von $[C_5H_5Ru(CO)_2]_2$ und $[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ zwischen -100°C und 100°C ergab, daß die Lösungen beider Komplexe Gleichgewichtsgemische zweier Isomerer enthalten. Bei tiefer Temperatur erweist sich die bislang allein vermutete Form (a) als die stabilere, bei höheren Temperaturen dagegen Form (b).



Im Fe-Komplex überwiegt bei Raumtemperatur noch ganz die Form (a), während im Ru-Komplex beide Isomere in etwa vergleichbaren Anteilen auftreten. Die homologe Os-Verbindung bildet hingegen in Lösung und in fester Phase nur noch Form (b). In Lösung scheinen (a) und (b) ausschließlich *cis*-konfiguriert zu sein; jedenfalls haben sie das Symmetriezentrum der im Kristallverband offensichtlich vorhandenen *trans*-Konfiguration verloren. Die Neigung der praktisch freien Moleküle zur Bildung der *cis*-Formen läßt sich möglicherweise unter der Annahme von π - oder δ -Anteilen an der Metall-Metall-Bindung verstehen. / J. organometallic Chem. 7, 135 (1967) / –Sch. [Rd 660]

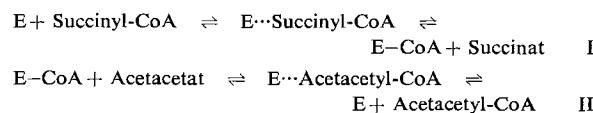
Die Reaktion einiger Silylamine mit CO_2 , COS und CS_2 untersuchten E. A. V. Ebsworth, G. Rockätschel und J. C. Thompson. N,N -Dimethylsilylamin reagiert zu instabilen Silyl- N,N -dimethyl-carbamaten, -thiocarbamaten und -di-thiocarbamaten. Die festen weißen Verbindungen, denen



auf Grund ihrer IR-, UV- und NMR-Spektren (SiH-Resonanz und ^{29}SiH -Kopplung!) Struktur (I) zukommt, verlieren beim Stehen im Druckrohr SiH_4 . Im Thiocarbamat haftet die Silylgruppe wahrscheinlich ausschließlich am Sauerstoff. Trisilylamin und Methyl-disilylamin reagieren selbst bei 30 atm nicht mit CO_2 , COS oder CS_2 . / J. chem. Soc. (London) A 1967, 362 / –Bu. [Rd 673]

Halogensubstituierte 1,3-Dicyan- und 1,3,5-Tricyanbenzole synthetisierten K. Wallenfels, F. Witzler und K. Friedrich. Diese Verbindungen verdienen vor allem Interesse, weil sie ähnlich reaktiv wie die entsprechenden Polynitroverbindungen sind, aber nicht deren störende Oxidationswirkung besitzen. Die Darstellung von 2,4,6-Tricyanfluorbenzol ($F_p = 98\text{--}99^{\circ}\text{C}$) erläutert das Syntheseprinzip: Ausgehend von Brommesitylen wird mit KMnO_4 Bromtrimesinsäure gewonnen, deren Amid (über das Säurechlorid hergestellt) mit POCl_3 dehydratisiert wird (Ausb. 55–60%). Die Bromverbindung wird durch Sublimation durch eine heiße Schicht aktiver Fluoride (KF ; CsF , rein oder gemischt mit BF_3 oder MgF_2) in das 2,4,6-Tricyan-fluorbenzol umgewandelt. Dieses Fluorierungsverfahren ist z.B. auch auf 1,2-Dichlor-1,2-dicyanäthylen anwendbar. Außerdem wurden 2,4-Dicyan-fluorbenzol ($F_p = 82\text{--}84^{\circ}\text{C}$) und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol ($F_p = 148\text{--}150^{\circ}\text{C}$) und ihre chlorhaltigen Vorläufer synthetisiert. Alle Fluorverbindungen gehen sehr leicht, jedoch langsamer als die entsprechenden Nitroverbindungen, nucleophile Substitution ein. / Tetrahedron 23, 1353, 1359, 1845 (1967) / –Bu. [Rd 674]

Enzymgebundenes Coenzym A haben L. B. Hersh und W. A. Jencks bei der Succinyl-CoA:Acetacetyl-CoA-Transferase (E.C. 2.8.3.5) nachgewiesen. Das Enzym (E) katalysiert die reversible CoA-Übertragung von Succinyl-CoA auf Acetacetat. Die Reaktion ist in die Teilschritte I und II zerlegbar. Nach der Chromatographie (2°C ; $\text{pH} = 7,6$) von Enzym



und $1,3\text{-}^{14}\text{C}$ -Acetacetyl-CoA an Sephadex G 50 erscheint CoA zusammen mit der Enzymaktivität, während die Radioaktivität in der niedermolekularen Fraktion auftritt. Wird der gleiche Versuch zusammen mit Succinat durchgeführt, so ist kein an Hochmolekulare gebundenes CoA nachweisbar. Aus dem an Sephadex isolierten E-CoA wurde das CoA bei der Inkubation mit Succinat quantitativ auf dieses übertragen. Die Halbwertszeit des E-CoA-Zerfalls beträgt bei $\text{pH} = 6,5$ bzw. $7,4$ bzw. $8,0$ 42, 30 und 14 min; in $0,1\text{ M HCl}$ ist der Komplex über eine Stunde stabil. / J. biol. Chem. 242, 339 (1967) / –Hö. [Rd 682]

Die Bindung ^{32}P -markierter Trinucleotide an tRNA konnte G. Högenauer nachweisen. Von verschiedenen Arbeitskreisen war bereits die Bindung von ^{14}C -Aminoacyl-tRNA an Ribosomen in Gegenwart von Trinucleotiden zur Aminosäure-Trinucleotid-Codon-Zuordnung herangezogen worden. Jetzt gelang auch die Beobachtung von tRNA-Trinucleotid-Wechselwirkungen in Abwesenheit von Ribosomen. Bei der Chromatographie von ^{32}P -AAG (auch AUG, ACG, CAG und UUG) zusammen mit einem tRNA-Gemisch aus Hefe an Sephadex G 50 erschien stets ein dem Einsatz an ^{32}P -AAG proportionaler Teil der Radioaktivität zusammen mit der hochmolekularen tRNA, was bei Einsatz von Mono- und Dinucleotiden nicht der Fall war. Fixiertes ^{32}P -AAG konnte auch durch einen 2·10⁶-fachen Überschuß an AAG-freien Trinucleotiden nicht von der tRNA verdrängt werden. Der Trinucleotid-tRNA-Komplex ist so stabil, daß während der Chromatographie an den 30 bis 40 cm langen Sephadex-Säulen bei $\text{pH} = 7$ und $+2^{\circ}\text{C}$ kein Zerfall eintritt. / Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 348, 227 (1967) / –Hö. [Rd 680]

Zwei neue L-Aminosäuren mit bakteriostatischer Wirkung haben A. D. Argoudelis und Mitarbeiter aus den Kulturmiedien von *Streptomyces*-Stämmen isoliert: 2-Amino-3-dimethylamino-propionsäure (1) und 2-Amino-4,4-dichlorbuttersäure (2). Von Substanz (1) konnten aus 240 l Medium mit Hilfe von Ionenaustauscherchromatographie 2,5 g kristallin gewonnen werden, von Substanz (2) aus 290 l 400 mg über eine Craig-Verteilung (n-Butanol/Wasser). Zur Kontrolle der Reinigung diente die bakteriostatische Aktivität. Die Struktur wurde mit Hilfe von IR-Spektren und NMR-Daten ermittelt. (1) erwies sich hinsichtlich biologischer Wirksamkeit, Papier- und Dünnschicht-Chromatographie sowie NMR-Spektrum als identisch mit synthetischem DL-Material; (2) wurde mit Natriumborhydrid reduziert, das Reduktionsprodukt war nach Papier- und Dünnschicht-chromatographie, sowie Craig-Verteilung und im Aminosäure-Analysator identisch mit Homoserin. Auf die L-Form beider Substanzen wird aus der beim Übergang von der neutralen zur protonierten Form positiver werdenden spezifischen Drehung [(1): $[\alpha]_{D}^{25} = +48,3^{\circ}$; (2): $[\alpha]_{D}^{25} = +33,6^{\circ}$] geschlossen. (1) und (2) sind mäßig toxisch bei Mäusen; ab 80 bzw. 25 mg/kg waren bei subcutaner Injektion toxische Wirkungen festzustellen. Die bakteriostatische und toxische Wirkung beruht vermutlich auf Leucin-Antagonismus. / Biochemistry 6, 165 (1967) / –Hö. [Rd 681]