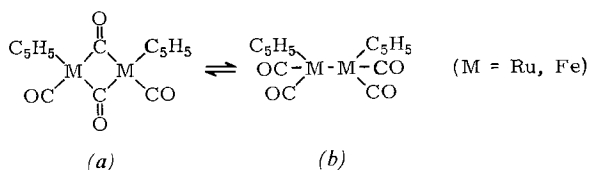
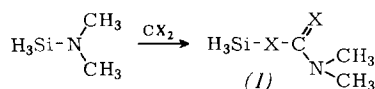


**Die Isomerieverhältnisse bei Metall-Komplexen** studierten R. D. Fischer, A. Vogler und K. Noack. Die Analyse der C—O-Schwingungen von  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  zwischen  $-100^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  ergab, daß die Lösungen beider Komplexe Gleichgewichtsgemische zweier Isomere 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  $\pi$ - oder  $\delta$ -Anteilen an der Metall-Metall-Bindung verstehen. / J. organometallic Chem. 7, 135 (1967) / —Sch. [Rd 660]

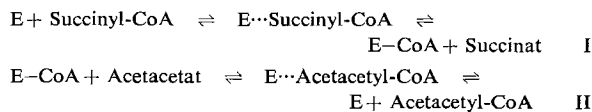
**Die Reaktion einiger Silylamine mit  $\text{CO}_2$ , COS und  $\text{CS}_2$**  untersuchten E. A. V. Ebsworth, G. Rocktäschel und J. C. Thompson. *N,N*-Dimethylsilylamin reagiert zu instabilen Silyl-*N,N*-dimethyl-carbamat, -thiocarbamat und -dithiocarbamat. Die festen weißen Verbindungen, denen



auf Grund ihrer IR-, UV- und NMR-Spektren (SiH-Resonanz und  $^{29}\text{SiH}$ -Kopplung!) Struktur (1) zukommt, verlieren beim Stehen im Druckrohr  $\text{SiH}_4$ . Im Thiocarbamat haftet die Silylgruppe wahrscheinlich ausschließlich am Sauerstoff. Trisilylamin und Methyl-disilylamin reagieren selbst bei 30 atm nicht mit  $\text{CO}_2$ , COS oder  $\text{CS}_2$ . / 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 ( $\text{Fp} = 98-99^\circ\text{C}$ ) erläutert das Syntheseprinzip: Ausgehend von Brommesitylen wird mit  $\text{KMnO}_4$  Bromtrimesinsäure gewonnen, deren Amid (über das Säurechlorid hergestellt) mit  $\text{POCl}_3$  dehydratisiert wird (Ausb. 55–60%). Die Bromverbindung wird durch Sublimation durch eine heiße Schicht aktiver Fluoride ( $\text{KF}$ ;  $\text{CsF}$ , rein oder gemischt mit  $\text{BF}_3$  oder  $\text{MgF}_2$ ) in das 2,4,6-Tricyanfluorbenzol umgewandelt. Dieses Fluorierungsverfahren ist z.B. auch auf 1,2-Dichlor-1,2-dicyanäthylen anwendbar. Außerdem wurden 2,4-Dicyanfluorbenzol ( $\text{Fp} = 82-84^\circ\text{C}$ ) und 1,3,5-Trifluor-2,4,6-tricyanbenzol ( $\text{Fp} = 148-150^\circ\text{C}$ ) 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 Acetacetyl-CoA. Die Reaktion ist in die Teilschritte I und II zerlegbar. Nach der Chromatographie ( $2^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 7,6$ ) 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  $^{32}\text{P}$ -markierter Trinucleotide an tRNS** konnte G. Högenauer nachweisen. Von verschiedenen Arbeitskreisen war bereits die Bindung von  $^{14}\text{C}$ -Aminoacyl-tRNS an Ribosomen in Gegenwart von Trinucleotiden zur Aminosäure-Trinucleotid-Codon-Zuordnung herangezogen worden. Jetzt gelang auch die Beobachtung von tRNS-Trinucleotid-Wechselwirkungen in Abwesenheit von Ribosomen. Bei der Chromatographie von  $^{32}\text{P}$ -AAG (auch AUG, ACG, CAG und UUG) zusammen mit einem tRNS-Gemisch aus Hefe an Sephadex G 50 erschien stets ein dem Einsatz an  $^{32}\text{P}$ -AAG proportionaler Teil der Radioaktivität zusammen mit der hochmolekularen tRNS, was bei Einsatz von Mono- und Dinucleotiden nicht der Fall war. Fixiertes  $^{32}\text{P}$ -AAG konnte auch durch einen  $2 \cdot 10^6$ -fachen Überschuß an AAG-freien Trinucleotiden nicht von der tRNS verdrängt werden. Der Trinucleotid-tRNS-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 Kulturmedien 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 Dünnschichtchromatographie, 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]