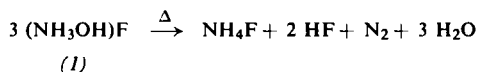


Hydroxylammoniumfluorid (1) wurde erstmals von *B. Frlc* und *H. H. Hyman* dargestellt. Dazu wird auf Hydroxylammoniumchlorid wasserfreies HF in einem Kel-F-System kondensiert und die Reaktion durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff kontrolliert. Nach der Reaktion wird langsam auf -78°C erwärmt. Dabei verdampft zunächst HCl; später wird das nicht verbrauchte HF abdestilliert, zuletzt im Vakuum bei Raumtemperatur. Es bleibt eine Flüssigkeit $\text{NH}_2\text{OH}\cdot x\text{HF}$ ($x = 1,6-2$) zurück, die durch Waschen mit wasserfreiem Äthanol in kristallines, hygroskopisches $(\text{NH}_3\text{OH})\text{F}$ (1) übergeht, das nach Trocknen im Vakuum bei $90 \pm 3^{\circ}\text{C}$ schmilzt (unter Zersetzung, in Kel-F-Kapillarröhrchen). Bei der thermischen Zersetzung von (1) bei 215°C entstehen wahrscheinlich folgende Produkte:



/ J. inorg. nuclear Chem. 29, 2124 (1967) / -WG. [Rd 789]

Eine Ag_2O_3 -Oberflächenschicht auf Silberkatalysatoren, die bei $200-300^{\circ}\text{C}$ zur Reaktion Äthylen + Sauerstoff \rightarrow Äthylenoxid eingesetzt werden, konnte elektronenoptisch (Reflexions- und Feinbereichsbeugung; Hüllabdrucke) und röntgenographisch (Debye-Scherrer) von *M. Feller-Kniepmeier*, *H. G. Feller* und *E. Titzenthaler* nachgewiesen werden. Bisher wurden Chemisorptionsmodelle unter Bildung atomaren Sauerstoffs sowie Reaktionen über das Silberperoxid Ag_2O_2 diskutiert. Ag_2O_2 und Ag_2O konnten aber nicht gefunden werden. Nach der Ablösung vom Träger (Al_2O_3) durch Ultraschall unterscheiden sich der frische und der gebrauchte Katalysator charakteristisch: der erste hat klumpig-unförmige Kristalle, der zweite zeigt häufig orientiert aufgewachsene oder reine Ag_2O_3 -Nadeln. Die Ag_2O_3 -Bildung beginnt auf dem kompakten Metall bei 240°C und ist bis 400°C nachweisbar. Eine orientierte Anordnung der Kristallite in oxidierender Atmosphäre beobachtet man erst in Gegenwart eines Partners (z.B. Äthylen), der Transportreaktionen ermöglicht. Reines Ag_2O_3 ohne Ag-Kern ist katalytisch wirkungslos. / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 606 (1967) / -Jg. [Rd 812]

Die Molekülgeometrie des Allylkohols studierten *A. Narasimha Murty* und *R. F. Curl jr.* an Hand der Mikrowellenspektren von normalem sowie D- und ^{18}O -substituiertem Allylkohol. Unter fünf in Betracht gezogenen Konformationen lassen sich die Spektren am besten durch eine Konformation erklären, bei der Äthylen- und OH-Gruppe *gauche* zueinander stehen und das Proton der OH-Gruppe auf die Äthylenbindung zeigt. Die vermutete Wechselwirkung zwischen H und π -Elektronen ist jedoch nicht stark genug, um den O-H-Bindungsabstand (in Alkoholen $0,96 \text{ \AA}$) wesentlich zu vergrößern (hier $0,97 \text{ \AA}$). Das Dipolmoment von Allylkohol beträgt $1,55 \pm 0,04 \text{ D}$. / J. chem. Physics 46, 4176 (1967) / -Hz. [Rd 802]

Ein „Darwinsches Evolutionsexperiment“ ließen *D. R. Mills*, *R. L. Peterson* und *S. Spiegelmann* in vitro ablaufen. Sie verwendeten dazu das Enzym „Replicase“ (RNS-abhängige RNS-Polymerase), das von den Bakteriophagen MS-2 und Q β in *Escherichia coli* induziert wird. Diese Replicase benötigt die intakte homologe RNS als Matrize und synthetisiert identische RNS-Moleküle, die wiederum als Matrize dienen können und infektiös sind. Dieses System setzten die Autoren unter einen Selektionsdruck: die RNS sollte sich so schnell wie möglich vermehren. Dazu wurden kurz nach dem Start

der Reaktion die ersten synthetisierten Moleküle als neue Matrize in das nächste Reagensglas transferiert. Tatsächlich stieg im Laufe der Transfers die Einbaugeschwindigkeit von ^{32}P -UTP in die RNS stark an, und nach dem 74. Transfer vermehrten sich die Moleküle 15-mal schneller als ursprünglich. Bereits nach dem vierten Transfer gingen die infektiösen Eigenschaften der RNS verloren; das Molekül war nach dem 74. Transfer um 83 % verkürzt. Da die Replicase willkürliche Bruchstücke der RNS nicht vermehrt, handelt es sich um eine echte „Evolution“ zu einer RNS, die eine höhere Affinität zu ihrem Enzym besitzt und alle überflüssigen Abschnitte (die zur Programmierung eines intakten Phagen nötig wären) verloren hat, zugunsten derjenigen, die für die Erkennung und Vermehrung nötig sind. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 58, 217 (1967) / -Scha. [Rd 809]

Eine neue rote Modifikation von Zinn(II)-oxid sowie die bekannte rote und schwarze Modifikation erhielten *W. Kwestroo* und *P. H. G. M. Vromans* in hoher Reinheit. Bei der Darstellung der drei Modifikationen wird von 99,9999-proz. Zinn ausgegangen, das in reiner Salzsäure gelöst wird. Die frisch bereiteten SnCl_2 -Lösungen werden mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Dabei entsteht im basischen Medium nach Erhitzen über Nacht auf 70°C schwarzes, tetragonales SnO . Bei der Darstellung des bekannten roten, orthorhombischen SnO wird zur Stabilisierung etwas Phosphorsäure zugegeben. Zur Bereitung des neuen roten, phosphorfreien Zinnoxids muß zunächst soviel NH_3 zugegeben werden, daß der pH-Wert auf ca. 9 ansteigt. Nun wird konzentrierte Salzsäure (12 M) im Schuß zugesetzt, so daß die Temperatur auf über 95°C ansteigt und ein pH-Wert von 4–5 erreicht wird. Der weiße Niederschlag geht in wenigen Minuten in eine rote Modifikation über, die auch ohne Phosphit stabil ist und sich röntgenographisch und kristallographisch von der bekannten roten Modifikation unterscheidet. Die Struktur ist noch nicht aufgeklärt. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 2187 (1967) / -WG. [Rd 790]

Drei neue α -Aminosäuren vom Typ

$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ (*O*-Äthyl-homoserin, *O*-Propyl-homoserin und *O*-Butylhomoserin) konnten *T. Harada* et al. aus Kulturmedien von *Corynebacterium ethanolaminophilum* isolieren, wenn die Medien 1 % der entsprechenden Alkohole (Äthanol, n-Propanol bzw. n-Butanol) enthielten. Die Aminosäuren wurden durch Ionenaustauscher- und Papierchromatographie isoliert und durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren identifiziert. Bei *O*-Äthyl-homoserin konnte durch Vergleich mit synthetischem Material bewiesen werden, daß es sich um das L-Isomere handelt. Die physiologische Rolle dieser Verbindungen ist noch nicht klar. / Biochem. biophysic. Res. Commun. 28, 485 (1967) / -Scha. [Rd 810]

Die Wirkungsweise des B_{12} -Coenzyms bei der Ribonucleotidreduktion haben *R. H. Abeles* und *W. S. Beck* untersucht. 5,6-Dimethylbenzimidazolyl-5'-desoxyadenosyl-cobamid ist nötig zur Reduktion von Nucleosidtriphosphaten zu Desoxynucleosidtriphosphaten durch Thioredoxin oder Dihydroliponsäure. Setzt man Coenzym B_{12} ein, das in 5'-Stellung der Desoxyribose tritiummarkiert ist, so wird pro Molekül reduzierten Nucleotids ein Tritiumatom an das Wasser abgegeben. Läßt man die Reaktion mit unmarkiertem Coenzym in T_2O -haltigem Wasser ablaufen, so wird sowohl in das Coenzym als auch an das 2'-Desoxyribosyl-Kohlenstoffatom des Nucleotids Tritium eingebaut. Coenzym B_{12} hat also bei der Desoxyribonucleotidsynthese die Funktion eines Wasser-

stoffüberträgers, wie das auch bei der Methylmalonyl-CoA-Isomerisierung angenommen wird. / J. biol. Chemistry 242, 3589 (1967) / -Hö. [Rd 826]

Aus der frequenz-, temperatur- und konzentrationsabhängigen Ultraschallabsorption von Benzoesäurelösungen konnte L. Borucki die in der Tabelle angegebenen thermodynamischen Daten zur Benzoesäureassoziation bestimmen ($\nu = 4$ bis 52 MHz; $T = 15$ bis 55 °C). Unter den Annahmen, daß der Volumeneffekt der Reaktion vernachlässigt werden kann, die Lösungen sich ideal verhalten, die Dispersion der Schallgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist, allein das Gleichgewicht $A + A \rightarrow A_2$ die Schallabsorption hervorruft, die Mono- und Dimeren keine isomeren Formen zeigen, gilt für den reduzierten Absorptionskoeffizienten:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{D \cdot \tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2} + \left(\frac{\alpha}{\nu^2} \right)_{LM} + b \cdot x$$

(x = Einwaage-Molenbruch; τ = Relaxationszeit; $b = -56 \cdot 10^{-15}$ bis $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{sec}^2$; D = komplizierter Ausdruck, in dem u.a. der kubische Ausdehnungskoeffizient und die statische spezifische Wärme enthalten sind).

	c-C ₆ H ₁₂	CCl ₄	CHCl ₃	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ CH ₃
$\rightarrow k_x (\text{sec}^{-1})$	$7,8 \cdot 10^{10}$	$6,8 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^{10}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	$3,6 \cdot 10^{10}$
$\leftarrow k_x (\text{sec}^{-1})$	$2,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$
$\rightarrow \Delta H^\ddagger (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,0	1,0	0,3	0,8	0,6
$\leftarrow \Delta H^\ddagger (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$	13,9	13,9	9,8	11,1	9,9
$\rightarrow \Delta S^\ddagger (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1})$	-5,2	-5,4	-8,1	-6,8	-8,0
$\leftarrow \Delta S^\ddagger (\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1})$	13,6	14,4	6,7	8,6	5,4

$$K_x = \frac{\rightarrow k_x}{\leftarrow k_x}; \Delta H = \leftarrow \Delta H^\ddagger - \rightarrow \Delta H^\ddagger; \Delta S = \leftarrow \Delta S^\ddagger - \rightarrow \Delta S^\ddagger.$$

Das Zusammendiffundieren ($A + A \rightarrow (A + A)$) der Partner ergibt sich als geschwindigkeitsbestimmend gegenüber der folgenden Dimerisation ($(A + A) \rightarrow A_2$). In Benzol ist die Dimerisation durch Bildung von Lösungsmittelkomplexen gestört, oder es liegen mehrere Relaxationseffekte vor. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsenthalpien und -entropien ist auf elektrostatische Effekte zurückzuführen. / Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 504 (1967) / Jg. [Rd 811]

Biologisch aktive DNS haben A. Kornberg und M. Goulian in vitro synthetisiert. Folgender Versuchsgang führte zum Erfolg: DNS des Phagen X 174 (ringförmig) wurde mit ϕ X 174-induzierter Escherichia-coli-Polymerase, Polynucleotid-Ligase und den vier Trinucleotiden (TTP durch 5-Brom-UTP ersetzt) inkubiert. Reaktionsprodukt sind umeinander gewundene Doppelringe aus dem eingesetzten („positiven“) und dem neusynthetisierten bromhaltigen („negativen“) Strang. Sie wurden mit DN-ase bis zur (statistischen) Öffnung eines Ringes pro Doppelring behandelt. Bromhaltige und bromfreie DNS konnten dann durch Dichtegradientenzentrifugation getrennt werden. Der bromhaltige negative Ring, selbst schon biologisch aktiv, wurde dann seinerseits als Matrize für die Synthese eines neuen positiven Ringes benutzt. Der Nachweis der biologischen Aktivität gelang durch Vermischen der synthetischen DNS mit Sphäroblasten von Escherichia coli, in denen dann die Neusynthese von ϕ X 174-Phagen stattfand. Entscheidend für das Experiment waren die Hochreinigung der Polymerase (vor allem von DN-asen) und die Möglichkeit der sicheren Trennung von Vorlagen- und Produkt-DNS. Damit ist zum zweiten Mal (nach der Kopie von Phagen-RNS durch S. Spiegelman vor zwei Jahren) die in-vitro-Kopie biologisch aktiver Erbsubstanz und zum erstenmal die von DNS gelungen. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 58, 2321 (1967) / -Hö. [Rd 829]

Über Crustacyanin, ein Chromoprotein aus dem Hummerpanzer, berichten R. Kuhn† und H. Kühn. Aus dem Panzer läßt sich unter Herauslösen des Kalks mit Komplexbildnern das Chromoprotein isolieren und durch Ammoniumsulfatfällungen und Ultrazentrifugieren reinigen. Es handelt sich um ein blaues ($\lambda_{\text{max}} = 632 \text{ nm}$) Protein vom Molekulargewicht 310000–320000, das 16 Moleküle Astaxanthin enthält. Die Farbe ist abhängig von der Quartärstruktur des Proteins, das (zum Teil) reversibel in Untereinheiten zerlegt werden kann. In neutralen Lösungen niedriger Ionenstärke entsteht β -Crustacyanin ($\lambda_{\text{max}} = 585 \text{ nm}$, Molekulargewicht 38000, zwei Astaxanthin). Dies kann in 0,15 % Natriumdodecylsulfat in zwei Bruchstücke ($\lambda_{\text{max}} = 440, 482 \text{ nm}$, Molekulargewicht 19000, ein Astaxanthin) gespalten werden. Erst bei weiterer Zerlegung in 6–8 M Harnstoff in alkalischer Lösung in Bruchstücke vom Molekulargewicht 7000–10000 wird der Farbstoff ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$) in Form von proteinhaltigen Aggregaten abgetrennt. Das intakte Crustacyaninmolekül hat ein Achsenverhältnis von 1:10 (Viskositätsmessungen). Zusammen mit dem partiellen spezifischen Volumen ($\bar{v} = 0,66 \text{ ml/g}$) läßt sich abschätzen, daß das Molekül etwa 300 Å lang ist. Das entspricht gerade der Länge von acht Astaxanthinmolekülen. / European J. Biochem. 2, 349 (1967) / -Hö. [Rd 827]

Eine einfache Ultramikromethode zur quantitativen Bestimmung von Stickstoff in Lipiden und einigen anderen Verbindungen beschreibt G. H. Stone-Stanley. Bis zu 0,015 μg -Atom N können erfaßt werden. Die Proben werden in 72-proz. HClO₄ erhitzt, und nach Zugabe von Phenol, Natriumpentacyano-nitroferat(II), alkalischem Phosphatpuffer und NaClO wird die beständige blaue Farbe bei 635 nm bestimmt. Außer an das Wasser werden an die Reagentien keine besonderen Reinheitsforderungen gestellt. / Biochem. J. 104, 293 (1967) / -Scha. [Rd 808]

Eine RNS-Synthese in Richtung 3'→5' fanden D. H. L. Bishop, N. R. Pace und S. Spiegelman neben der RNS-Synthese in der bisher bekannten Richtung von 5' nach 3'. Die Autoren konnten die Struktur der bei der Kopierung der RNS des Phagen Q β nachweisbaren und durch Elektrophorese in Polyacrylamid trennbaren Zwischenprodukte „HS“ und „FS“ (Strukturen nach Hofschneider bzw. Franklin) aufklären. Der zuerst auftretende HS-Komplex besteht aus RNS-Matrize und daran gebundenem unfertigem („negativen“) komplementärem Strang. Im FS-Komplex ist an letzteren noch der neu begonnene positive Strang gebunden. Durch Einsatz β, γ -markierter Trinucleotide konnte gesichert werden, daß der negative Strang „konventionell“ in der Richtung 5'→3' synthetisiert wird, da alle neu eintretenden Nucleotide sofort ihre Radioaktivität wegen der Pyrophosphatabsplattung verlieren. Nur das 5'-ständige Nucleotid (in diesem Falle GTP) behält sein Triphosphat. Dagegen hat in der FS-Struktur im neuen positiven Strang das jeweils zuletzt eingetretene Nucleotid noch sein Triphosphat, d.h. die 3'-OH-Gruppe des eintretenden Nucleotids reagiert mit der 5'-Triphosphatgruppe der schon bestehenden Kette. Hier findet also die Synthese in der Richtung 3'→5' statt. Die Synthese des neuen positiven Stranges wird begonnen, wenn der negative noch nicht fertig ist. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 58, 1790 (1967) / -Hö. [Rd 828]