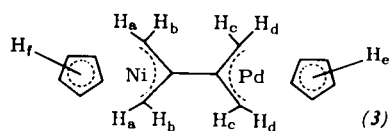


baren Komplexes Bis(cyclopentadienyl)-2,2'-bi- π -allyl-nickel-palladium (3).

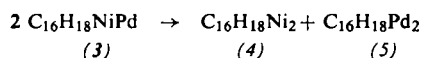


Die roten Kristallnadeln zersetzen sich bei 150–160 °C. Bei der Hydrierung von (3) erhält man neben metallischem Nickel und Palladium 2,3-Dimethylbutan und Cyclopentan. Das Massenspektrum^[3] von (3) steht im Einklang mit der Struktur. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt sechs scharfe Signale (siehe Tabelle 1).

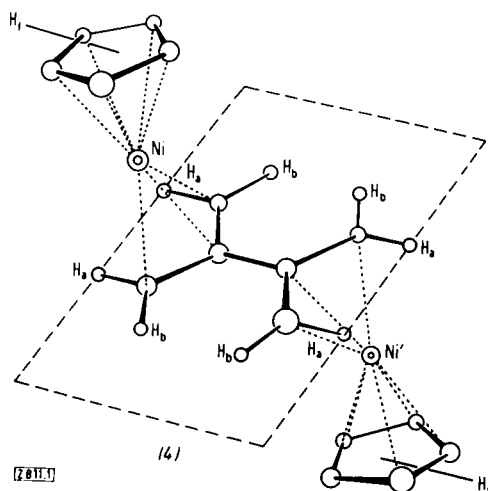
Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektren von (3) und (4) bei ≈ 30 °C in C₆D₆ (TMS als innerer Standard, Varian A 60).

Proton	(3)		(4)	
	(ppm)	Verh.	(ppm)	Verh.
H _a	1,15	2	1,3	2
H _b	2,75	2	3,05	2
H _c	3,65	2	—	—
H _d	2,15	2	—	—
H _e	5,75	5	—	—
H _f	5,15	5	5,30	5

Aus einer Tetrahydrofuran/Hexan-Lösung von (3), die drei Monate bei 25 °C aufbewahrt worden war, schieden sich tiefrote Kristalle C₁₆H₁₈Ni₂ ab. Offensichtlich trat folgende Ummetallierung ein:



Das Massenspektrum^[3] des Komplexes (4) zeigt die erwarteten Signale. Das ¹H-NMR-Spektrum weist drei scharfe Signale auf (siehe Tabelle 1).



Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die angenommene π -Allylstruktur von (4), in der die Nickelatome und die Cyclopentadienylringe in *trans*-Stellung stehen^[4]. Der Komplex (5) konnte bisher noch nicht völlig spektren- und analysenrein isoliert werden.

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.
Eingegangen am 10. Juni 1968 [Z 811]

[*] Dr. W. Keim
Shell Development Company
Emeryville, Calif. 94608 (USA)

[1] G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[2] M. S. Lupin, J. Powel u. B. L. Shaw, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1687; R. Schulz, Tetrahedron 20, 2809 (1964).

[3] Die Massenspektren wurden mit einem hochauflösenden Spektrometer C.E.C. 21-110B aufgenommen. Herrn Dr. P. A. Wadsworth danken wir für Aufnahme und Diskussion der Spektren.

[4] A. E. Smith, Vortrag auf der Tagung der American Crystallographic Association in Tucson, Arizona (USA), Febr. 1968.

Einkristalle von phenylalaninspezifischer Transfer-Ribonucleinsäure

Von F. Cramer, F. v. d. Haar, W. Saenger und E. Schlimme^[*]

Für die Sekundär^[1]- und Tertiärstruktur^[2] von Transfer-Ribonucleinsäure (tRNS) sind aufgrund der Basenpaarungsregeln sowie chemischer und biochemischer Versuche Vorschläge gemacht worden, deren Richtigkeit sich jedoch nur durch eine Röntgenstrukturanalyse beweisen lassen wird. Kürzlich ist es gelungen, mikrokristalline Sphärolithe von tRNS^{FMeth}_{E.coli} und tRNS^{Ser}_{Hefe} zu erhalten^[3]. Für eine Röntgenstrukturanalyse sind jedoch Einkristalle notwendig. Wir möchten heute über die Kristallisation einer tRNS aus Brauerhefe berichten.

tRNS^{Phe}_{Hefe} wurde aus käuflicher löslicher Hefe-RNS (Boehringer, Mannheim) isoliert. Die Aufarbeitung schloß einen Verteilungsschritt nach *Khym*^[4] und anschließende Chromatographie an benzoylierter DEAE-Cellulose ein^[5,6]. Die so erhaltene tRNS^{Phe}_{Hefe} (82% aminoacylierbar) wurde zunächst gegen 10⁻² M EDTA, dann gegen 10⁻³ M Mg²⁺ und 10⁻² M K⁺ dialysiert.

Die nichtgebundenen Metallionen wurden anschließend durch Dialyse gegen destilliertes Wasser entfernt. In eine 1,5-proz. Lösung der tRNS in Dioxan/Wasser (20:100 v/v) wurde in einem Exsiccator bei Raumtemperatur Dioxan aus einer Lösung von Dioxan/Wasser (35:100 v/v) über die Dampfphase hineindestilliert. An der Oberfläche entstanden entlang der Gefäßwand Kristalle von rhomboedrischer Form (Abb. 1). Die Abmessungen in der Längsrichtung betrugen um 0,15 mm, in der Breite um 0,07 mm; die Dicke wurde auf 0,01–0,02 mm geschätzt.

Im polarisierten Licht werden bei jeweils 90° Auslöschungen beobachtet, was für ein orthorhombisches System spricht.

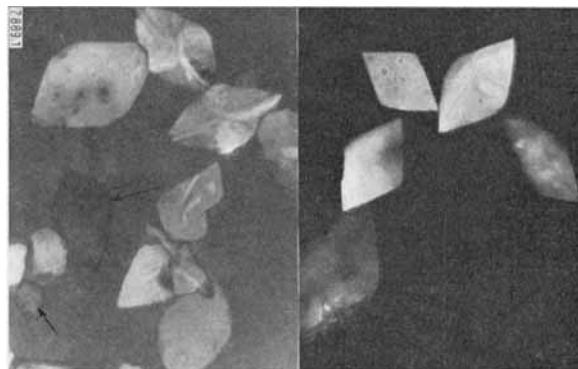


Abb. 1. Kristalle von tRNS^{Phe}_{Hefe} im polarisierten Licht.

Für die Aufnahme blieben die Kristalle im oberen Teil des Kristallisationsröhrchens nach Debye-Scherrer (Durchmesser 4 mm); an den mit Pfeilen bezeichneten Stellen liegen die Kristalle so, daß sie die Ebene des polarisierten Lichtes nicht drehen. (Vergrößerung etwa 133-fach) [**].

[*] Prof. Dr. F. Cramer, Dr. F. v. d. Haar, Dr. W. Saenger und Dr. E. Schlimme
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] R. W. Holley, J. Apgar, G. A. Everett, J. T. Madison, M. Marquisee, S. H. Merrill, J. R. Penswick u. A. Zamir, Science (Washington) 147, 1462 (1965).

Bei Anregung durch Licht der Wellenlänge 325 nm fluoreszieren die Kristalle kräftig blau wie die tRNS^{Phe}_{Hefe} selbst. Nach dem Wiederauflösen der Kristalle war die tRNS^{Phe}_{Hefe} in gleicher Höhe aminoacylierbar wie das Ausgangsmaterial.

Eingegangen am 23. Oktober 1968 [Z 889]

[2] F. Cramer, Angew. Chem. 79, 653 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 642 (1967); F. Cramer, H. Doepner, F. v. d. Haar, E. Schlimme u. H. Seidel, Proc. nat. Acad. Sci. USA, im Druck; W. Fuller u. A. Hodgson, Nature (London) 215, 817 (1967).

[3] B. F. C. Clark, B. P. Doctor, K. C. Holmes, A. Klug, K. A. Marcker, S. J. Morris u. H. H. Paradies, Nature (London) 219, 1222 (1968); H. H. Paradies, FEBS-Letters, im Druck.

[4] J. X. Khym, Biochemistry 2, 401 (1963); J. biol. Chemistry 240, PC 1488 (1965).

[5] I. Gillam, S. Millward, D. Blew, M. v. Tigerstrom, E. Wimmer u. G. M. Tener, Biochemistry 6, 3043 (1967).

[6] F. v. d. Haar, noch unveröffentlicht.

[**] Wir danken Dr. V. Neuhoﬀ für die mikroskopischen Aufnahmen.

Synthese von 1-Adamantan-carbaldehyden

Von K. Bott^(*)

Nach einem in der Patentliteratur beschriebenen Verfahren^[1] kann man freie 1-Adamantan-carbaldehyde durch Reduktion von 1-Adamantan-carbonsäure-azirididen mit LiAlH₄ herstellen. Wie wir feststellten, lassen sich die 1-Adamantan-carbaldehyde (4) in wesentlich höheren Ausbeuten (92–96%) durch Zersetzung der Aziridinone (1) mit wäßrigen Mineralsäuren gewinnen (Tabelle 1). Als Zwischenstufen werden (2) und (3) angenommen, weil man die Aldimoniumsalze (3) beim Arbeiten in wasserfreiem Äther^[2] quantitativ isolieren kann.

Während die 1-Adamantan-carbaldehyde (4) beim Erwärmen unter Stickstoff CO verlieren, werden sie beim Lösen in chlorwasserstoffhaltigem Methanol in stabile Dimethylacetale übergeführt.

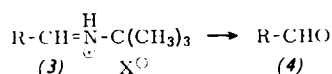
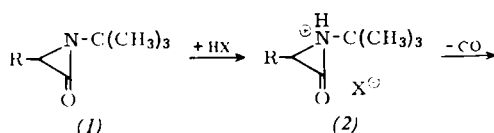


Tabelle 1. Charakterisierung der Aldehyde (4).

Produkt	R	Fp (°C)	$\bar{\nu}(\text{CO})$ (cm ⁻¹)
Aldehyd [a]	1-Adamantyl	139–141 [b]	1722 [c]
Dimethylacetal	1-Adamantyl	40–41	—
Aldehyd	3-Methyl-1-adamantyl	farbloses Öl	1710
Oxim	3-Methyl-1-adamantyl	76–77	—
Aldehyd	3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl	74–75	1710 [c]
Dimethylacetal	3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl	54–55	—

[a] Erstmals als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert [3].

[b] In [1] als Öl beschrieben; nach [5] Fp = 195–197,3 °C.

[c] KBr-Preßling.

3,5,7-Trimethyl-1-adamantan-carbaldehyd:

Unter Stickstoff werden 1,50 g N-tert.-Butyl-(3,5,7-trimethyl-1-adamantyl)-aziridinon^[4] innerhalb 15 min mit einer Mischung von 75 ml Wasser und 7,0 g Methansulfonsäure auf 100 °C erwärmt. Man destilliert den entstandenen Alde-

hyd mit Wasserdampf in eine eisgekühlte Vorlage und trocknet ihn nach dem Abfiltrieren über P₂O₅ im Vakuum; Ausbeute 1,03 g (96%), Fp = 74–75 °C.

Eingegangen am 27. August 1968, ergänzt am 19. September 1968 [Z 878]

[*] Dr. K. Bott

Forschungslaboratorium der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

[1] V. L. Narayanan, US-Pat. 3300480 (1967), Squibb and Sons.

[2] K. Bott, Tetrahedron Letters 1968, 3323.

[3] H. Stetter u. E. Rauscher, Chem. Ber. 93, 1161 (1960).

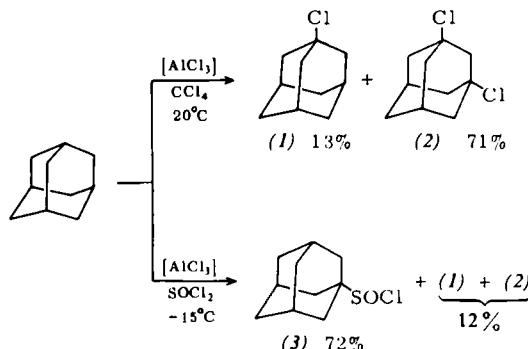
[4] K. Bott, Angew. Chem. 79, 943 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 946 (1967).

[5] D. E. Applequist u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 2194 (1965).

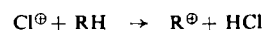
Neue Möglichkeiten der Direktsubstitution am Adamantan

Von H. Stetter, M. Krause und W.-D. Last^(*)

Für die Halogenierung des Adamantans ist ein ionischer Mechanismus nachgewiesen worden^[1]; dementsprechend katalysieren Friedel-Crafts-Katalysatoren diese Reaktion stark. In Gegenwart solcher Katalysatoren kann Adamantan auch mit Halogenkohlenwasserstoffen halogeniert werden^[2]. So ergibt die Umsetzung von Adamantan mit Aluminiumchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur in 84% Ausbeute ein Gemisch aus 1-Chlor-adamantan (1)^[1] und 1,3-Dichlor-adamantan (2)^[3].



Verwendet man anstelle der Halogenkohlenwasserstoffe Thionylchlorid, so erhält man ebenfalls chlorierte Adamantane. Überraschend ist aber, daß bei –15 °C in 72% Ausbeute 1-Adamantan-sulfinssäurechlorid (3) gebildet wird. Mit steigender Temperatur nimmt der Gehalt an (3) ab. In der Siedehitze erhält man 1,3,5-Trichlor-adamantan^[3] als Hauptprodukt. 1-Chlor-adamantan (1) ergibt unter vergleichbaren Bedingungen stets nur in geringerem Maße das Sulfinssäurechlorid (3). Wir nehmen an, daß eine Kettenreaktion unter Beteiligung des 1-Adamantylumions (R⁺) abläuft.



(3) läßt sich mit wasserfreiem Methanol in der Siedehitze (6 Std.) in 83% Ausbeute zum 1-Adamantan-sulfinssäuremethylester (4) (farblose Kristalle, Fp = 44–46 °C) umsetzen, der mit LiAlH₄ in wasserfreiem Äther (17 Std., 36 °C) in 90% Ausbeute in 1-Adamantanthiol (5)^[4] übergeht. Außerdem gelingt die Überführung von (3) mit 5% Natronlauge bei Raumtemperatur zur 1-Adamantan-sulfinssäure (6) (61% Ausbeute, Fp = 132–134 °C im zugeschmolzenen Röhrchen), die von Wasserstoffperoxid praktisch quantitativ zur 1-Adamantan-sulfonsäure (7)^[5] oxidiert wird. (3) eignet