

[**] Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, unterstützt.

[1] Die Strukturen der genannten Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch gesichert.

[2] Die Verbindung wurde von W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); Tetrahedron 19, 715 (1963), erwähnt, aber nicht beschrieben; das *trans*-Isomere hat W. Lüttke dargestellt [persönliche Mitteilung, vgl. W. Lüttke u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 512 (1966)].

[3] a) G. Köbrich u. W. Drischel, Tetrahedron 22, 2621 (1966); G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, *ibid.* 23, 565 (1967); G. Köbrich u. H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 680 (1966); b) W. Werner, unveröffentlichte Versuche.

[4] Übersicht: W. A. Bennett, J. chem. Educat. 44, 17 (1967).

[5] Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

[6] G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory u. W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966).

[7] H. Lindlar, Helv. chim. Acta 35, 446 (1952).

Schwingungsspektroskopische Konformationsanalyse des 1,1'-Biaziridyls

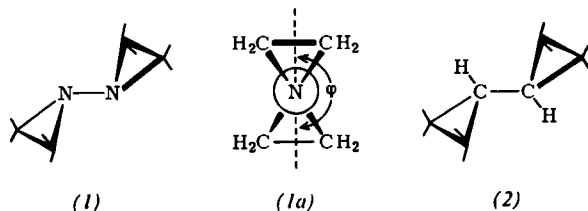
Von Paul Rademacher und Wolfgang Lüttke[*]

Herrn Professor Walter Hückel zum 75. Geburtstag gewidmet

Die unvoreingenommene Betrachtung der inneren Rotation des Hydrazins und seiner Derivate läßt zunächst vermuten, daß die Torsionspotentialkurve vorwiegend durch die Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen bestimmt wird; danach sollte die *s-trans*-Konformation die stabilste Form sein.

Im Gegensatz zu dieser Annahme hat sich beim Hydrazin^[1] und bei seinen bisher untersuchten einfachen Derivaten (z.B. Tetramethylhydrazin^[2], Tetrafluorhydrazin^[3] und Tetrafluormethylhydrazin^[4]) eine *gauche*-Form mit einem Torsionswinkel $\varphi \approx 90^\circ$ als stabilste und allein vorliegende Konformation erwiesen, im Einklang mit ab-initio-LCAO-MO-SCF-Rechnungen für Hydrazin^[5]. Die Hydrazine verhalten sich somit grundlegend anders als die mit ihnen isoelektronischen Kohlenwasserstoffe, für die in gasförmiger und flüssiger Phase stets ein *s-trans*-/*gauche*-Gleichgewicht und im Kristall im allgemeinen allein die *s-trans*-Form beobachtet wird^[6].

Da sich Aziridin in vieler Hinsicht von Aminen mit offener C—N—C-Kette unterscheidet, erschien es uns in Fortführung unserer Struktur- und Konformationsuntersuchungen an Verbindungen mit zwei kleinen, über eine Einfachbindung verknüpften Ringen^[7,8] von Interesse, zu prüfen, wie sich das 1,1'-Biaziridyl^[9] (1) in seiner inneren Rotation verhält und ob es eventuell wie andere Amine Inversion erfährt.



Wir haben dazu die IR-Spektren von (1) im gasförmigen, flüssigen und kristallinen Zustand sowie das Raman-Spektrum der Flüssigkeit mit folgenden Ergebnissen aufgenommen:

1. Obwohl für die Verbindung (1) als 14-atomiges Molekül 36 Normalschwingungen zu erwarten sind, ist ihr IR- sowie ihr Raman-Spektrum relativ bandenarm.

2. Für das IR- und das Raman-Spektrum von flüssigem (1) gilt das Alternativ-Verbot: Mit Ausnahme von drei Banden treten keine Frequenzkoinzidenzen auf.

3. Beim Übergang vom kristallinen zum flüssigen und zum gasförmigen Zustand ändert sich die IR-Bandenanzahl von (1) nicht.

Diese Befunde lassen sich nur aufgrund einer zentrosymmetrischen C_{2h} -Struktur erklären; von sämtlichen denkbaren Konformeren ist deshalb in allen drei Aggregatzuständen innerhalb der Meßgenauigkeit allein die *s-trans*-Form (1a) ($\varphi = 180^\circ$) vorhanden. Damit unterscheidet sich (1) eindeutig von allen bisher untersuchten Hydrazinen^[1-4], aber auch vom isoelektronischen Kohlenwasserstoff Bicyclopropyl (2), der nur kristallin als reines *s-trans*-Konformer, gasförmig und flüssig aber als *gauche*-/*s-trans*-Gemisch vorliegt^[7].

Nicht-zentrosymmetrische Konformere von (1) könnten aus der *s-trans*-Form entweder durch innere Rotation um die N—N-Bindung oder durch Inversion an einem Stickstoffatom entstehen. Da wir spektroskopisch aber nur die *s-trans*-Form beobachten und da die Energiebarriere der Inversion gerade bei Aziridinen besonders hoch ist^[10-12,12a] (z.B. für *N*-Amino-aziridin 22 kcal/mol^[12,13]), muß in diesem Fall auch die innere Rotation außergewöhnlich stark gehemmt sein; beides dürfte auf die besondere Elektronenanordnung im Aziridin^[14] zurückgehen.

Zur genauen Bestimmung der Strukturparameter von (1) führen wir gegenwärtig eine Elektronenbeugungsuntersuchung, eine vollständige Analyse des Schwingungsspektrums und NMR-Messungen aus.

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 158]

[*] Dr. P. Rademacher [**]

Chemisches Institut der Universität Oslo
Blindern (Norwegen)

Prof. Dr. W. Lüttke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] P. R. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und dem Norwegischen Technisch-Naturwissenschaftlichen Forschungsrat für ein Forschungsstipendium.

[1] T. Kasuya u. T. Kojima, J. phys. Soc. Japan 18, 364 (1963); W. G. Penney u. G. B. M. Sutherland, J. chem. Physics 2, 492 (1934).

[2] D. C. McKean, Spectrochim. Acta 10, 1611 (1957).

[3] D. R. Lide u. D. E. Mann, J. chem. Physics 31, 1129 (1959); R. K. Bohn u. S. H. Bauer, Inorg. Chem. 6, 304 (1967). Anmerkung bei der Korrektur: Neuerdings fand Bauer [*ibid.* 8, 2086 (1969)] hierfür ein Konformerengemisch mit 53% *trans*- und 47% *gauche*-Form.

[4] L. S. Bartell u. H. K. Higginbotham, Inorg. Chem. 4, 1346 (1965).

[5] W. H. Fink, D. C. Pan u. L. C. Allen, J. chem. Physics 47, 895 (1967).

[6] N. Sheppard, Advances in Spectroscopy 1, 288 (1959); J. P. Lowe, Progress phys. org. Chem. 6, 1 (1968); R. A. Pethrick u. E. Wyn-Jones, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 23, 301 (1969).

[7] W. Lüttke, A. de Meijere, H. Wolff u. H. Ludwig, Angew. Chem. 78, 141 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 123 (1966); O. Bastiansen u. A. de Meijere, Acta chem. scand. 20, 516 (1966).

[8] A. de Meijere, Acta chem. scand. 20, 1093 (1966); J. Eraker u. Chr. Rømming, *ibid.* 21, 2721 (1967).

[9] (1) wurde dargestellt nach A. F. Graefe u. R. E. Meyer [J. Amer. chem. Soc. 80, 3939 (1958)] und gaschromatographisch gereinigt.

[10] J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 148, 1298; J. Amer. chem. Soc. 89, 81 (1967).

[11] D. Felix u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 197 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 224 (1968); *Helv. chim. Acta* 52, 1823 (1969).
 [12] M. J. S. Dewar u. M. Shanshal, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 3654 (1969); M. J. S. Dewar u. B. Jennings, *ibid.* 91, 3655 (1969).

[12a] H. Paulsen u. W. Greve, *Chem. Ber.* 103, 486 (1970).

[13] S. J. Brois, *Tetrahedron Letters* 1968, 5997; *J. Amer. chem. Soc.* 90, 506, 508 (1968).

[14] D. T. Clark, *Theoret. chim. Acta* 10, 111 (1968); 15, 225 (1969).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Biochemische und genetische Aspekte der ribosomalen Spezifität bei der Proteinsynthese

Von Orio Ciferri[*]

70 S-Ribosomen aus prokaryotischen Organismen oder aus Zellorganellen (Mitochondrien und Chloroplasten) eukaryotischer Organismen katalysieren die Proteinsynthese in vitro nur in Gegenwart polymerisierender Enzyme aus den prokaryotischen Organismen bzw. den Organellen. Dagegen zeigen solche Ribosomen keine Aktivität, wenn nur polymerisierende Enzyme zugegen sind, die aus dem Cytoplasma eukaryotischer Organismen gewonnen wurden. 80 S-Ribosomen, wie sie im Cytoplasma von Eukaryoten vorkommen, sind in vitro nur in Gegenwart von Enzymen aus dem Cytoplasma solcher Organismen aktiv.

Die von den polymerisierenden Enzymen abtrennbaren Transferfaktoren T und G scheinen streng ribosomenspezifisch zu sein. In Zellextrakten aus *E. coli* sind nur je ein T- und ein G-Faktor zugegen, die für 70 S-Ribosomen spezifisch sind. Im Gegensatz hierzu kann man in der nicht-photosynthetischen eukaryotischen Alge *Prototheca zopfii* zwei G- und zwei T-Transferfaktoren nachweisen, die jeweils nur für einen Ribosomentyp spezifisch sind. Zwei ribosomenspezifische G-Faktoren kommen auch in der Hefe *Saccharomyces cerevisiae* vor.

Extrakte aus im Dunkeln gezüchteten Zellen des photosynthetischen Flagellaten *Euglena gracilis* katalysieren die Polymerisation nur in Gegenwart von Ribosomen des 80 S-Typs. Durch Belichtung wird die Synthese durch den photosynthetischen Apparat induziert, und man beobachtet eine für 70 S-Ribosomen spezifische Polymerisation.

Die ribosomale Spezifität ist nicht auf die für die Verlängerung der Peptidkette verantwortlichen Faktoren beschränkt. Die aus *E. coli* gewonnenen Startfaktoren katalysieren die zum Beginn des Kettenwachstums führenden Reaktionen auch an Ribosomen aus *Bacillus subtilis* und an Ribosomen aus den Mitochondrien des Pilzes *Neurospora crassa*.

Genetische und biochemische Untersuchungen dieser Art werden vielleicht Hinweise auf die evolutionären Zusammenhänge zwischen Prokaryoten und Eukaryoten liefern. Innerhalb der Eukaryoten kann man außerdem auf Informationen über die genetische und metabolische Autonomie der zellulären Organellen hoffen.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 13. November 1969]

[VB 222]

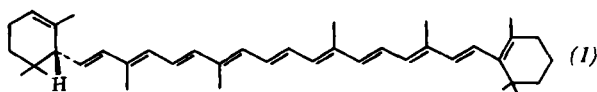
[*] Prof. Dr. O. Ciferri
 Istituto di Genetica
 Università di Pavia
 Pavia (Italien)

Bericht über neuere Untersuchungen an pflanzlichen Farbstoffen

Von Conrad H. Eugster[*]

1. **Carotinoide.** Von den ca. 180 bis heute bekannten Carotinoiden haben die meisten chiralen Charakter. Bis vor kurzem war über deren absolute Konfiguration (mit Ausnahme

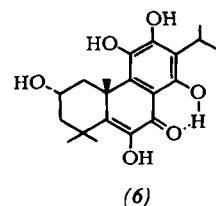
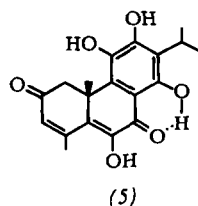
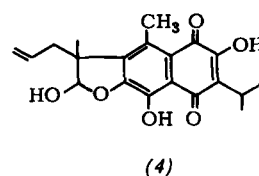
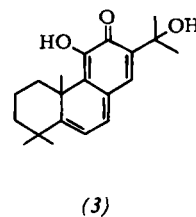
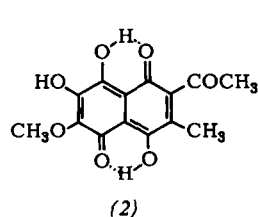
von Capsanthin) nichts bekannt. Nun ist es gelungen, die enantiomeren α -Cyclogeraniumsäuren mit den α - und γ -Jononen sowie mit den α - und ϵ -Carotininen chemisch zu verknüpfen. Das natürliche α -Carotin hat demzufolge Struktur (1) [1].



Das in grünen Blättern weit verbreitete Xanthophyll (Lutein) hat an C-6 dieselbe Konfiguration [2].

2. **Farbstoffe aus Blattdrüsen.** Zahlreiche Labiaten und Leguminosen aus Ostafrika haben tieffarbige Blattdrüsen, aus denen neuartige chinoide Farbstoffe gewonnen werden konnten, z.B. Cordeauxion (2) aus *Cordeauxia edulis*; Fuerstion (3) aus *Fuerstia africana*; Coleon A (4) und Coleon B (5) aus *Coleus ignarius*; Coleon C (6) aus *C. aquaticus*.

(2) dürfte aus sieben Acetatresten entstanden sein; die Verbindungen (3)–(6) sind mevalonoiden Ursprungs (bewiesen für Coleon A durch Tracerversuche [3]).



3. **Russuapteridine.** Die Gattung Täublinge (*Russula*) ist reich an farbigen Arten. Sie enthalten gelbe, rote und blaue Farbstoffe neben farblosen, im UV sehr stark blau fluoreszierenden Verbindungen (die grünen scheinen eine Mischung zu sein). Zur analytischen Trennung der sehr wasserlöslichen Farbstoffe bewährte sich die isoelektrische Fokussierung in einem pH-Saccharose-Gradienten; die präparative Trennung gelang durch kombinierte Sephadex- und Cellulosechromatographie. Spektroskopische und chemische Untersuchungen