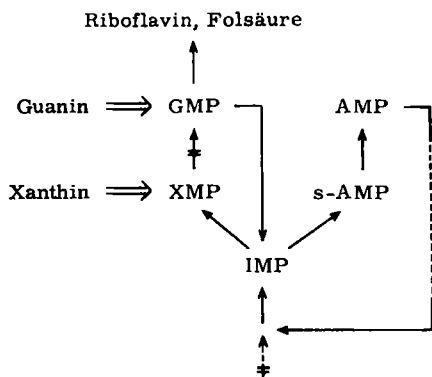


genetischen Block im Grundzweig der Purinbiosynthese isoliert. Nach erneuter Mutagenbehandlung dieser Mutante konnte eine Mutante 62-1 AB mit einem zusätzlichen Block zwischen Xanthosinmonophosphat (XMP) und Guanosinmonophosphat (GMP) gewonnen werden (s. Schema 2). Bei Zugabe von Purinbasen akkumuliert diese Mutante Riboflavin und Xanthosin. Nach Inkubation der Mutante 62-1 AB mit ^{14}C -markierten Purinen gemäß Tabelle 1 wurden Xanthosin und Riboflavin aus dem Kulturmedium isoliert.



Schema 2. Purinbiosynthese in *Aerobacter aerogenes* nach Magasanik und Karibian [7] und genetische Defekte (\Rightarrow) der Mutante 62-1 AB im Purinstoffwechsel. s-AMP = Succinyl-adenosinmonophosphat. \Rightarrow Umwandlung exogener Purine.

Wir fanden, daß $[2-^{14}\text{C}]$ -Xanthin in Xanthosin, nicht aber in Riboflavin umgewandelt wird. Daraus folgt, daß Riboflavin nicht aus einer Verbindung auf der Stufe des Xanthins gebildet wird.

$[2-^{14}\text{C}]$ -Guanin wird erwartungsgemäß in Riboflavin umgewandelt. Obwohl aus Guanin Adenosinmonophosphat (AMP) und Inosinmonophosphat (IMP) gebildet werden können [7], kommen diese als Vorprodukte des Riboflavins nicht in Betracht, da in Gegenwart von unmarkiertem Hypoxanthin und Adenin keine nennenswerte Isotopenverdünnung auftritt. Daraus folgt im Einklang mit den Ergebnissen der Akkumulationsstudien [5], daß Riboflavin aus einer Guaninverbindung entsteht. Es bleibt offen, ob es sich dabei um die freie Base, ein Ribosid oder Ribotid handelt.

Tabelle 1. Einbau von radioaktiv markiertem Guanin oder Xanthin in Xanthosin und Riboflavin.

Zugesetzte Purine (mg/l)	rel. Aktivität (R.A.) [a]	Xanthosin	Riboflavin
$[2-^{14}\text{C}]$ -Guanin	5	1.6	89
Adenin	5		
Hypoxanthin	10		
Xanthin	8		
$[2-^{14}\text{C}]$ -Xanthin	10.7	51	0.3
Adenin	5		
Guanin	5		

$$[a] \text{ R.A.} = \frac{\text{spez. Aktivität der isolierten Verbindung}}{\text{spez. Aktivität der eingesetzten Verbindung}} \times 100$$

Eingegangen am 28. Februar 1969,
in gekürzter Form am 19. März 1969 [Z 975]

[*] Dipl.-Chem. A. Bacher und Prof. Dr. F. Lingens
Institut für Mikrobiologie und Molekularbiologie
der Universität Hohenheim
7 Stuttgart-Hohenheim, Kirchnerstraße 30

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt.

- [1] G. W. E. Plaut, *Annu. Rev. Biochem.* 30, 409 (1961).
[2] D. J. Howells u. G. W. E. Plaut, *Biochem. J.* 94, 755 (1965).
[3] T. Masuda, *Pharm. Bull. (Tokyo)* 5, 28 (1957); *Chem. Abstr.* 52, 399g (1958).

- [4] F. Lingens, O. Oltmanns u. A. Bacher, *Z. Naturforsch.* 22b, 755 (1967).
[5] A. Bacher u. F. Lingens, *Angew. Chem.* 80, 237 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 219 (1968).
[6] M. I. Gibson u. F. Gibson, *Biochem. J.* 90, 248 (1964). Wir danken Prof. F. Gibson, Canberra, Australien, für die Überlassung der Mutante.
[7] B. Magasanik u. D. Karibian, *J. biol. Chemistry* 235, 2672 (1960).

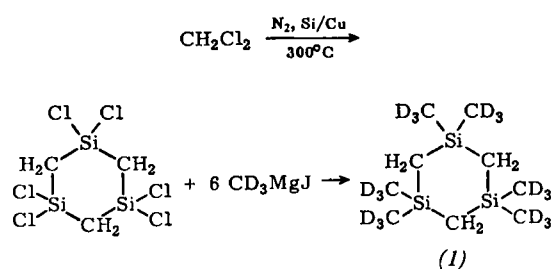
„Cyclosilan- d_{18} “, ein neuer Protonenkernelnresonanzstandard für Messungen bis $+200^\circ\text{C}$

Von L. Pohl und M. Eckle[*]

Zur Messung mit interner Bezugssubstanz und Stabilisierung bis $+200^\circ\text{C}$, der heutigen oberen Grenze hochauflösender Protonenkernelnresonanzspektroskopie, sind im Laufe der letzten zehn Jahre mehrere Organosilicium-Verbindungen als Ersatz für Tetramethylsilan vorgeschlagen worden, das wegen seines niedrigen Siedepunktes (27°C) auch in zugeschmolzenen Proberöhrchen nur bedingt bis maximal 100°C brauchbar ist. Wie aus der Tabelle jedoch zu ersehen ist, erfüllt keine dieser Verbindungen die Anforderungen an einen guten Standard: 1. chemisch inaktiv und unpolar zu sein, 2. Messungen bis zu 200°C zu ermöglichen und 3. eine chemische Verschiebung zu haben, die den gesamten Bereich, ausgehend von $\delta = 0$ ppm zu niedrigerem Feld, einer Messung zugänglich macht.

Standard	Kp ($^\circ\text{C}$)	δ (ppm) in CDCl_3
Tetramethylsilan (TMS)	27	0.000
Hexamethyldisilan	113	0.037
Hexamethyldisilazan	126	0.042
Hexamethyldisiloxan	100	0.055
Oktamethylcyclotetrasiloxan	134	0.085
Tris(trimethylsilyl)amin	Fp 307	0.236
Tetrakis(trimethylsilyl)methan	Fp 70	0.229
„Cyclosilan- d_{18} “ (1)	208	-0.327

Wir haben deshalb einen Standard entwickelt, den wir kurz „Cyclosilan- d_{18} “ nennen und der den gestellten Forderungen voll gerecht wird: Es ist das 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuterio-methyl)-1,3,5-trisilacyclohexan (1), das nach folgendem Reaktionsschema hergestellt wird [1]:



(1) ist eine farblose Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 208°C , zeigt ein ^1H -NMR-Singulett bei $\delta = -0.327$ ppm mit einer Halbwertsbreite von 0.5 Hz und erlaubt daher die Aufnahme ungestörter Protonenkernelnresonanzspektren von $\delta = 0$ ppm an feldabwärts. Die Verbindung ist in den bei erhöhter Temperatur in Frage kommenden Lösungsmitteln wie $[\text{D}_5]$ -Pyridin ($K_p = 116^\circ\text{C}$), $[\text{D}_2]$ -Tetrachloräthan (148), $[\text{D}_8]$ -Dimethylformamid (153), $[\text{D}_{12}]$ -Tetramethylharnstoff (176), $[\text{D}_{18}]$ -Dekalin (195), Hexachloracetone (202), Hexachlorbutadien (212) und $[\text{D}_{18}]$ -Hexamethylphosphorsäuretri- amid (225; HMPT) gut löslich und ermöglicht selbst bei 200°C in nicht zugeschmolzenen Proberöhrchen z.B. in HMPT noch Messungen mit interner Stabilisierung. Daneben kann (1) auch von -100°C an aufwärts zur internen

Feldstabilisierung verwendet werden, eventuell zusätzlich mit TMS als Nullpunkt-Signal. „Cyclosilan-d₁₈“ ist also ein Standard mit ungewöhnlicher Anwendungsbreite [2].

Eingegangen am 23. Januar 1969 [Z 963a]

[*] Dr. L. Pohl und Dr. M. Eckle
Forschungslaboratorium der E. Merck AG
61 Darmstadt 2, Postfach 4119

[1] Analog zu bekannten Verfahren zur Darstellung der nicht-deutierten Verbindung: US-Pat. 2381002 (1942), General Electric; Brit. Pat. 667435 (1949), Dow Corning; N. S. Nametkin, Doklady Akad. Nauk SSSR (6) 43, 1045 (1953); W. A. Kriner, J. org. Chemistry 29, 1601 (1954); G. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 302, 60 (1959).

[2] Hersteller: E. Merck AG, Darmstadt, Artikelnummer 3486.

Natrium-3-trimethylsilyl-tetradeteriopropionat, ein neuer wasserlöslicher Protonenkernelnresonanzstandard

Von L. Pohl und M. Eckle[*]

Das von Tiers und Kowalewsky [1] als wasserlöslicher ¹H-NMR-Standard vorgeschlagene Natriumsalz der 3-Trimethylsilylpropan-sulfonsäure (CH₃)₃SiCH₂CH₂CH₂SO₃Na hat den Nachteil, neben dem allein interessierenden Trimethylsilyl-Signal bei δ = 0.015 ppm (in Wasser) drei weitere Absorptionsbereiche zwischen δ = 0.5 und 3.0 ppm aufzuweisen, die besonders im Falle verdünnter Meßlösungen stören, wenn der Standard – wegen der dann erforderlichen höheren Konzentration – gleichzeitig als internes „Lock-signal“ verwendet wird.

Das von uns synthetisierte Natriumsalz der 3-Trimethylsilyl-tetradeteriopropionsäure (CH₃)₃SiCD₂CD₂COONa [2] (1), Fp = 302–304 °C (unkorr.), zeigt ein einziges scharfes Resonanzsignal mit einer Halbwertsbreite von 0.5 Hz bei genau δ = 0.00 ppm (in Wasser, Methanol), so daß die bisher notwendige Umrechnung der gemessenen chemischen Verschiebung auf den auf TMS bezogenen Wert entfällt. Seine Löslichkeit in Wasser und in einer Reihe polarer organischer Lösungsmittel wie Hexafluoracetone · 3/2 H₂O oder Hexamethylphosphorsäuretriamid ist größer als die des Tiers-Salzes, in Wasser und Methanol z.B. um den Faktor 10. Infolge des kleineren Molekulargewichtes von (1) und des damit günstigeren Trimethylsilyl/Gesamtmolekül-Verhältnisses sind geringere Substanzmengen (2–3 statt 4–5 mg pro 0.5 ml Meßlösung) erforderlich, wodurch in höherem Maße das zuweilen störende Aussalzen bei der Herstellung von Meßlösungen vermieden wird. Wäßrige Lösungen von (1) sind schwach alkalisch (0.05 N: pH = 7.92), die des Sulfonates hingegen sauer (0.05 N: pH = 4.56). (1) ist eine säure- und basenstabile Verbindung, die auch bei erhöhter Temperatur unter üblichen Bedingungen keinen Deuterium-

Wasserstoff-Austausch zeigt. Es kann im Gegensatz zum Tiers-Salz, das sich auch in Lösung oberhalb 120 °C zersetzt, bis zu mindestens 200 °C verwendet werden.

Darstellung von (1):

Aus (CH₃)₃SiCl und NaC≡CH in Propylenglykolläther entsteht mit 70-proz. Ausbeute (CH₃)₃SiC≡CH. Die Umsetzung mit C₂H₅MgBr in Äther ergibt (CH₃)₃SiC≡CMgBr, das sich anschließend mit CO₂ und D₂O in (CH₃)₃SiC≡CCOOD überführen läßt (Ausbeute 60 %). Unter 50 atm Druck wird die Säure mit D₂ und einem Pd/C-Katalysator deuteriert und dann durch Neutralisation mit NaOH das Na-Salz (1) gewonnen. Der Deuterierungsgrad der beiden Methylengruppen beträgt mindestens 99 %. Ausbeute, bezogen auf eingesetztes (CH₃)₃SiCl: 40 %.

Eingegangen am 19. Februar, ergänzt am 18. April 1969 [Z 963b]

[*] Dr. L. Pohl und Dr. M. Eckle
Forschungslaboratorium der E. Merck AG
61 Darmstadt 2, Postfach 4119

[1] G. V. D. Tiers u. A. Kowalewsky, 137. Meeting ACS, Cleveland, Ohio, 1960; Abstracts S. 17R; G. V. D. Tiers u. R. I. Coon, J. org. Chemistry 26, 2097 (1961).

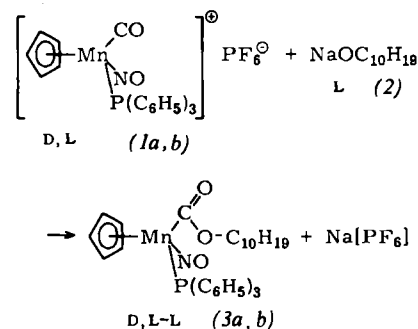
[2] Hersteller: E. Merck AG, Darmstadt, Artikelnummer 8652.

Optische Aktivität am asymmetrischen Mangan-Atom

Von H. Brunner[*]

Die Verbindungen [C₅H₅Mn(CO)(NO)P(C₆H₅)₃]⁺[PF₆]⁻ [1] (1) und [C₅H₅Mn(COOCH₃)(NO)P(C₆H₅)₃] [1], das aus (1) durch Methanolat-Addition dargestellt wird, enthalten vier verschiedene Substituenten am Mn-Atom. Da die Komplexe pseudotetraedrische Strukturen haben, müssen sie in enantiomeren Paaren vorliegen. Die mit einer optisch aktiven Hilfskomponente entstehenden Diastereomeren sollten sich bei genügender Konfigurationsstabilität voneinander trennen lassen.

Addiert man an die Carbonylgruppen des D,L-Gemisches (1a,b) das optisch aktive L-Mentholat-Anion (2), so bildet sich das (D,L-L)-Derivat (3a,b). Das IR-Spektrum (KBr) des roten kristallinen Produktes zeigt neben den Banden der Cyclopentadienyl-, Triphenylphosphin- und Menthylreste die NO-Valenzschwingung bei 1724 cm⁻¹ und die Absorption der CO-Doppelbindung bei 1616 cm⁻¹.



Der Löslichkeitsunterschied zwischen den beiden Diastereomeren (3a) und (3b) ist so groß, daß diese leicht getrennt werden können: Das rechtsdrehende Isomere (3a) löst sich in Pentan, hingegen ist das linksdrehende (3b) in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwerlöslich. Die hohen Drehwerte beider Formen nehmen in Benzollösung langsam ab und erreichen den Gleichgewichtswert $[\alpha]_D^{25} = +105^\circ$, der auf die nach der Racemisierung am Mn-Atom noch vorhandene optische Aktivität der Menthylgruppe zurückzuführen ist. Geringe Zusätze von Triphenylphosphin oder Menthol beeinflussen die Geschwindigkeit des Drehungsverlustes

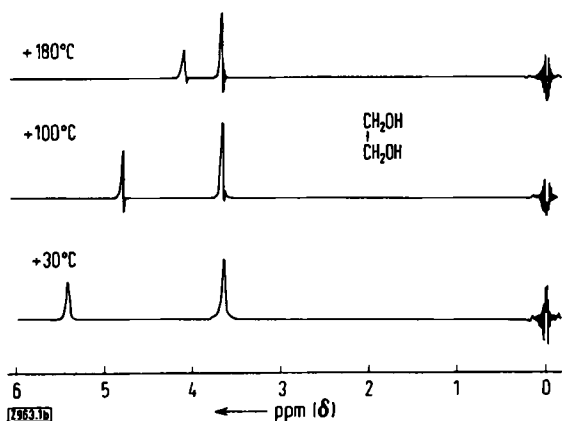


Abb. 1. Natrium-3-trimethylsilyl-tetradeteriopropionat als Lock- und Nullpunktsignal in Äthylenglykol bei verschiedener Temperatur (Varian HA-100D).