

codon-Sequenz an der gleichen Stelle in der mittleren Schleife. Die Kleeblattanordnung kann allerdings nur eine teilweise Beschreibung der dreidimensionalen Struktur sein. Dies folgt aus chemischen und enzymatischen Studien, die zeigen, daß das Molekül gefaltet ist [29]. Die Einzelheiten dieser Faltung sind allerdings noch nicht klar. Einige weitere Informationen kann man zweifellos aus chemischen und enzymatischen Versuchen gewinnen; es scheint aber so, als ob die Aufklärung der dreidimensionalen Struktur einer Transfer-RNA auf die Röntgenstrukturanalyse warten muß [30].

[29] J. A. Nelson, S. C. Ristow u. R. W. Holley, *Biochim. biophysica Acta* 149, 590 (1967).

[30] B. F. C. Clark, B. P. Doctor, K. C. Holmes, A. Kug, K. A. Marcker, S. J. Morris u. H. H. Paradies, *Nature* (London) 219, 1222 (1968).

[31] R. W. Holley, *J. Amer. med. Assoc.* 194, 868 (1965).

Das also ist unsere Geschichte von der Alanin-Transfer-RNA. Alles ergab sich ganz natürlich aus einem Forschungsurlaub. Ich kann Forschungsurlaub wirklich empfehlen.

Dank

Unsere Arbeit wurde durch die finanzielle Hilfe der National Science Foundation ermöglicht. Stipendien und Sachbeihilfen der National Institutes of Health seien außerdem mit Dank genannt. Besonderen Dank schulde ich Dr. W. H. Allaway, dem Direktor des US Plant, Soil and Nutrition Laboratory, für Vertrauen und Ermutigung während der Sequenzbestimmung.

Eingegangen am 21. Juli 1969 [A 729]
Übersetzt von Dr. Th. Höpner, Heidelberg

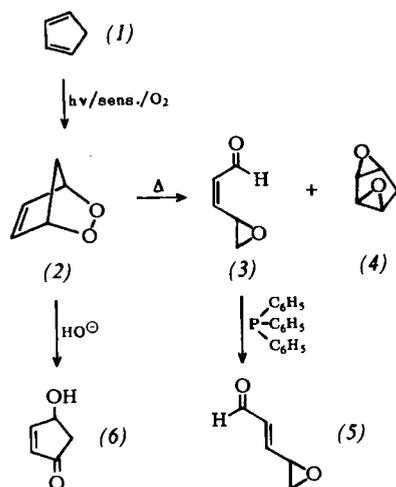
[32] R. W. Holley, *Progr. nucleic Acid Res. and molecular Biol.* 8, 37 (1968).

ZUSCHRIFTEN

Eine neue Peroxidumlagerung: *cis*-4,5-Epoxy-2-pentalenal aus 1,4-Epidioxy-2-cyclopenten

Von K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm und G. Ohloff^[*]

1,4-Epidioxy-2-cyclopenten (2) entsteht durch 1,4-Addition von Singulett-Sauerstoff an Cyclopentadien (1) und wurde bei -100°C isoliert^[1]. Beim Versuch der Darstellung von (2) durch farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung oberhalb von 0°C in alkoholischer Lösung und in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren erhielten wir überraschend in 58-proz. Ausbeute das bisher unbekannt *cis*-4,5-Epoxy-2-pentalenal (3), $K_p = 35^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4933$; $d_4^{20} = 1.04$; IR: 762, 1635 cm^{-1} (*cis*-CH=CH-); 1675, 2730, 2850 cm^{-1} (-CHO); NMR ($\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3/\text{TMS}$): 9.92 ppm (1 H/m,



-CHO); 6.1 ppm (2 H/m, *cis*-CH=CH-); 4.17 ppm (1 H/m, Oxiranylproton); 3.12 und 2.71 ppm (2 H/2 \times 2 d, Oxiranylprotonen, $J = 4.5$ und 5.5 bzw. 2.3 und 5.5 Hz). Daneben hatten sich 7% *cis*-1,2;3,4-Diepoxy-cyclopentan (4)^[2] und 30% polymere Verbindungen gebildet.

Das früher^[1] als Isomerisierungsprodukt von (2) erhaltene 1-Hydroxy-2-cyclopenten-4-on (6) ($K_p = 70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4882$; $d_4^{20} = 1.02$) entsteht hierbei nicht. In alkalisch-alkoholischer Lösung^[3] faßten wir es jedoch in maximal

20-proz. Ausbeute. Dazu ist schnelles Arbeiten bei Raumtemperatur oder darunter und ein pH-Wert von 8–10 angezeigt.

In Gegenwart von Triphenylphosphin lagert sich das in reinem Zustand stabile (3) bei Raumtemperatur praktisch quantitativ in das *trans*-Isomere (5) um, $K_p = 36^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; $n_D^{20} = 1.4931$; $d_4^{20} = 1.08$; IR: 923, 972, 1638 cm^{-1} (*trans*-CH=CH); 1680, 2720, 2810 cm^{-1} (-CHO); NMR ($\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3/\text{TMS}$): 9.46 ppm (1 H/m, -CHO); 6.41 ppm (2 H/m, *trans*-CH=CH-); 3.53 ppm (1 H/m, Oxiranylproton); 3.06 und 2.70 ppm (2H/2 \times 2d, Oxiranylprotonen, $J = 4.5$ und 5.5 bzw. 2.3 und 5.5 Hz).

Als Dienophile sind (3) und (5) etwa so reaktiv wie Crotonaldehyd. So konnte das Addukt aus 2,3-Dimethylbutadien und (5) bereits beim Erhitzen in Benzol in 82-proz. Ausbeute erhalten werden. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure lieferten (3) und (5) glatt Furfurylalkohol, während ihre Reduktion mit NaBH_4 in Äthanol zu einem Gemisch von *trans*-2-Penten-1,4-diol ($K_p = 127^{\circ}\text{C}/12$ Torr; $n_D^{20} = 1.4740$; $d_4^{20} = 1.02$) und *trans*-2-Penten-1,5-diol ($K_p = 132^{\circ}\text{C}/12$ Torr; $n_D^{20} = 1.4712$; $d_4^{20} = 1.038$) im Verhältnis von 3 : 1 führte.

Die rein thermisch verlaufende Isomerisierung von (2) nach (3) ist für Peroxide vom Typ des 3,6-Dihydro-1,2-dioxins^[4,5] oder 1,2-Dioxolans^[6] neu. Die glatte, von Lösungsmitteln und Radikalinhibitoren unbeeinflussbare Umlagerung deutet auf eine elektrolytische Vierzentrenreaktion hin.

Alkylderivate des 1,4-Epidioxy-2-cyclopentens können gleichartig isomerisieren^[7].

Eingegangen am 14. Oktober 1969 [Z 104]

[*] Dr. K. H. Schulte-Elte, Dr. B. Willhalm und Dr. G. Ohloff
Laboratoire de Recherches, Firmenich et Cie
CH-1211 Genf 8 (Schweiz)

[1] G. O. Schenck u. E. D. Dunlap, *Angew. Chem.* 68, 248 (1956).

[2] B. Tolbert, R. Steyn, J. A. Franks jr. u. H. Z. Sable, *Carbohydrate Res.* 5, 62 (1967).

[3] M. Kornblum u. H. E. de la Mare, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 880 (1951).

[4] J. Boche u. O. Runquist, *J. org. Chemistry* 33, 4285 (1968), dort weitere Literatur.

[5] K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. Academic Press, New York 1967, S. 286.

[6] R. Criegee u. G. Paulig, *Chem. Ber.* 88, 712 (1955).

[7] K. H. Schulte-Elte, noch unveröffentlicht.