

plättchen abgemischt. Die Zählung erfolgte mit einem GEIGER-Rohr mit ultradünnem Fenster und Gasdurchfluss. Die Zählwerte wurden auf unendliche Schichtdicke extrapoliert und auf dpm umgerechnet. Das Eiweiss wurde nach der von BEISENHERZ und Mitarb.¹⁴⁾ modifizierten Biuret-methode bestimmt.

SUMMARY

Incubation of microsomes with the supernatant of pH-5-enzymes is as active in incorporating amino-acids into proteins (controlled by use of leucin-[¹⁴C]) as incubation with the usual system, which is supplied with pH-5-enzymes. Since the supernatant of pH-5-enzymes does not contain any soluble ribonucleic acid (sRNA), all the leucin-[¹⁴C] found in nucleic acids must be bound to microsomal RNA. The behaviour of the isolated microsomal RNA on Sephadex G 75, and of the ribonuclease digest in paper electrophoresis, confirms our suggestion of the presence of an active sRNA fraction in microsomes and ribosomes.

The separation of the protein synthesizing system in a particle bound one and a soluble one may be artificial and due to our methods of preparation.

Biochemisches Institut der Universität Zürich

¹⁴⁾ G. BEISENHERZ, H. J. BOLTZE, TH. BÜCHER, R. CZEK, K. H. GABARDE, E. MEYER & G. PFLEIDERER, Z. Naturforsch. **86**, 555 (1953).

128. Über die UV.-Absorption acylierter Amide und Harnstoffe

1. Mitteilung über chemische Struktur und UV.-Spektroskopie

1. Mitteilung über Struktur und Reaktivität heterocyclischer Verbindungen

von **H. G. Leemann, K. Stich, J. Gmünder** und **A. Lindenmann**

(2. IV. 63)

Im Verlaufe synthetischer Arbeiten über Abkömmlinge des Hexahydropyrimidons ist uns aufgefallen, dass das UV.-Spektrum des 7,8-Dihydro-6*H*-pyrimido [2,1-*b*] [1,3] tetrahydrooxazin-2,4-dion-Derivates I¹⁾ demjenigen des *N,N'*-Bis-dibutylacetyl-hexahydropyrimidons (II) sehr ähnlich ist²⁾.

Bezeichnet man in der Formel I und II die Atome derjenigen Kette, welche offenbar für die UV.-Absorption verantwortlich ist, mit den Buchstaben a-e, so gelangt man zu zwei sehr ähnlichen Teilstrukturen, wobei sich Ia von IIa lediglich darin unterscheidet, dass O und N einmal vertauscht sind.

Die erwähnte spektrale Verwandtschaft der beiden Verbindungen I und II ist also bedingt durch den sehr ähnlichen Chromophor, den man allgemein als III formulieren kann, und der dadurch charakterisiert ist, dass in einer Atomkette

¹⁾ J. GMÜNDER & A. LINDENMANN, «7,8-Dihydro-6*H*-pyrimido[2,1-*b*] [1,3]tetrahydrooxazin-2,4-dione, Derivate eines neuen Ringgerüsts», Referat gehalten an der Somerversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft vom 8. Sept. 1962 in Schuls.

²⁾ Für alle in dieser Arbeit mitgeteilten Messresultate wurde Alkohol als Lösungsmittel verwendet. Über Einzelheiten der Messtechnik siehe K. STICH & H. G. LEEMANN, 2. Mitteilung über chemische Struktur und UV.-Spektroskopie, Helv. **46**, 1151 (1963).

Wir haben diese Frage an zwei Verbindungsreihen untersucht, nämlich an den offenen Harnstoffderivaten A und den cyclischen Harnstoffderivaten B. Es ergibt sich aus den angeführten Daten (Tab. I), dass innerhalb einer solchen Reihe aus dem UV.-Spektrum tatsächlich Rückschlüsse bezüglich des Acylierungsgrades von Harnstoffverbindungen gezogen werden können.

Wie erwartet, ist eine in der Molekel zusätzlich vorhandene, aber vom Hauptchromophor isolierte (hier durch ein quartäres C-Atom) Amid-Gruppe ohne Einfluss auf die Lage des Absorptionsmaximums (Tab. I).

Ganz entsprechende hypsochrome Verschiebungen treten auch beim Übergang von acylierten Amiden zu nicht acylierten Amiden auf, wofür wir in Tab. II einige Beispiele aufgeführt haben⁴⁾.

Tabelle II. UV.-Absorption von offenen und cyclischen Amiden

Reihe	$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{Y}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \\ -\text{Y}-\text{C}- \end{array}$	Reihe	$\begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{Y}-\text{C}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \parallel \\ -\text{Y}-\text{C}- \end{array}$
C	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \quad \text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	D	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{N} \end{array}$ 	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HN} \end{array}$
	$\lambda_{max} \quad 206 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon \quad 4,13$	$< 186 \text{ m}\mu$		$\lambda_{max} \quad 218 \text{ m}\mu$ $\log \epsilon \quad 4,01$	$197 \text{ m}\mu$ $3,81$

Die absolute Lage der Absorptionsbande von Amid- oder Harnstoff-Derivaten der hier genannten Art scheint – wie ein Vergleich der einzelnen Reihen untereinander zeigt – neben dem Chromophortypus stark von sterischen und induktiven Effekten abzuhängen, so dass Aussagen über den Acylierungsgrad auf Grund des Absorptionsmaximums sich auf Reihen von Verbindungen beschränken müssen, in denen diese Faktoren in erster Näherung konstant gesetzt werden dürfen. Es kann jedoch festgehalten werden, dass cyclische Harnstoffverbindungen und Amide langwelliger absorbieren als entsprechende offenkettige Verbindungen.

SUMMARY

Using ultra-violet absorption spectroscopy below $210 \text{ m}\mu$ it becomes possible to characterize amide chromophores. The present short communication shows that open chain amides and ureas absorb at shorter wave-lengths than the corresponding cyclic representatives, and that UV. absorption measurements also yield an indication of the degree of acylation in the amide function.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien, SANDOZ AG, Basel

⁴⁾ Über UV.-Absorptionsmessungen an einfachen Amiden im fernen UV. siehe D. W. TURNER, J. chem. Soc. 1957, 4555. – C. M. LEE & W. D. KUMLER, J. Amer. chem. Soc. 84, 565 (1962), haben kürzlich die UV.-Absorption von acylierten und benzylierten Lactamen untersucht; für das in Tabelle II angeführte N-Acetylpiperidon geben die Autoren ein λ_{max} von $218 \text{ m}\mu$ mit $\epsilon = 8900$ an.