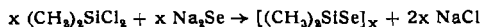


## Organosilicium-, -germanium- und -zinnselelide

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem. H. RUF

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Dimethyldichlorsilan reagiert in trockenem Benzol mit Natriumselenid unter Bildung von Dimethylsiliciumselenid, das in zwei

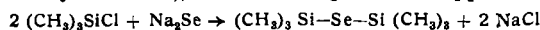


polymorphen Formen auftritt: Farblose, leicht sublimierbare Kristalle der Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSe}]_2$ , die sich leicht in die bei ca. 100 °C/2 Torr destillierbare farblose, ölige trimere Form  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSe}]_3$  umwandeln. Beide Verbindungen riechen unangenehm und sind an der Luft nur kurze Zeit beständig.

Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid in Benzol entsteht analog neben nicht flüchtigen, wachsartigen höherpolymeren Dimethylgermaniumseleniden in guter Ausbeute Cyclo-tris-dimethylgermaniumselenid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}]_3$ , im Vakuum destillierbare, farblose, rautenförmige Kristalle vom Fp 53 °C. Von kaltem Wasser wird die Verbindung kaum angegriffen; beim Erwärmen tritt unter Zischen Hydrolyse ein, bei der Selenwasserstoff entsteht.

Dimethyldichlorstannan reagiert mit Natriumselenid ebenso. Dabei entsteht in 75 % Ausbeute trimeres cyclisches Dimethylzinnselelid  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnSe}]_3$ , schwach rosa gefärbte nadelförmige Kristalle vom Fp 119 °C, die geruchlos und viel beständiger als die Si- und Ge-Verbindungen sind, und selbst von kochendem Wasser nur langsam angegriffen werden.

Setzt man Natriumselenid mit Trimethylchlorsilan in trockenem Benzol unter Sauerstoffausschluß um, so entsteht in 85 % Ausbeute Hexamethyldisilselan<sup>1)</sup>, farblose Flüssigkeit vom Kp<sub>2</sub> 31 °C.



Im Vakuum oder unter Stickstoff ist sie unzersetzt haltbar, während sie von feuchter Luft unter Freisetzung von Selenwasserstoff und rotem Selen hydrolysiert wird.

Aus Triphenylzinnchlorid und Natriumselenid entsteht analog Hexamethyl-distannselelan in 90 % Ausbeute, farblose Nadeln, (aus Äthanol), Fp 148 °C, geruchlos, an der Luft und in Wasser überraschend beständig.

Eingegangen am 14. November 1960 [Z 19]

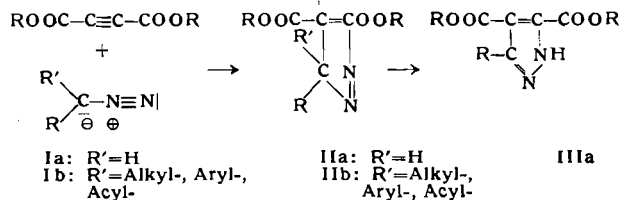
<sup>1)</sup> Das Schwefelanalogen stellte C. Eaborn, J. chem. Soc. [London] 1950, 3077, dar.

## Umsetzung von 1,4-Bisdiazo-cyclohexan mit Dreifachbindungen

Von Prof. Dr. K. HEYNS und Dr. A. HEINS

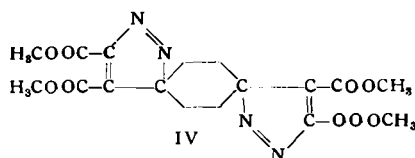
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

Bei der nukleophilen Addition eines „primären“ Diazoalkans Ia an eine Dreifachbindung ist eine Zwischenstufe IIa mit Pyrazolenin-Struktur anzunehmen<sup>1)</sup>, die unter Wanderung des ursprünglich an der Carbondiazo-Gruppe gebundenen Protons sich zu IIIa mit pseudoaromatischer Pyrazol-Struktur isomerisiert.



Die Umlagerung unterbleibt, wenn man von „sekundären“ Diazoalkanen Ib ausgeht<sup>2-4)</sup>.

H. Reimlinger<sup>5)</sup> beschrieb die Anlagerung von „primären“ Bisdiazo-alkanen an Acetylen und dessen  $\alpha$ -carbonylsubstituierte Derivate, wobei sich  $\alpha,\omega$ -Bis-[pyrazolyl-(3)]-alkane bildeten. Im Rahmen unserer Untersuchungen<sup>6,7)</sup> setzten wir ähnlich 1,4-Bisdiazo-cyclohexan um: Eine Lösung äquivalenter Mengen Acety-



len-dicarbonsäure-dimethylester und trans-N,N'-Dinitroso-N,N'-dicarboxy-1,4-diamino-cyclohexan<sup>8)</sup> wurde in Äther/Methanol bei -10 bis -15 °C mit Natriummethylat versetzt und zur Beschleunigung der Reaktion in die anfangs rote Lösung weiteres

Methanol eingetropt. Nach 24 h konnte ein festes Produkt abgetrennt werden, das als schwach gelbes Dispiro[4.2.4.2]3.4.11.12-tetracarboxymethoxy-1.2.9.10-tetraazatetradeca-tetraen - (1.3.9.11) (IV, 15 % Ausbeute, Fp = 225,5–228 °C, aus Chloroform bzw. Dioxan) identifiziert wurde. Die Pyrazolenin-Struktur wurde spektroskopisch bewiesen (—N=N-konjugiert, IR: 1643 cm<sup>-1</sup>, UV: 371 mμ). Bei saurer Verseifung von IV entsteht — vermutlich unter Umlagerung<sup>9)</sup> — ein Gemisch von Polycarbonsäuren, das sich infolge Autoxydation nicht trennen ließ.

Eingegangen am 21. November 1960 [Z 17]

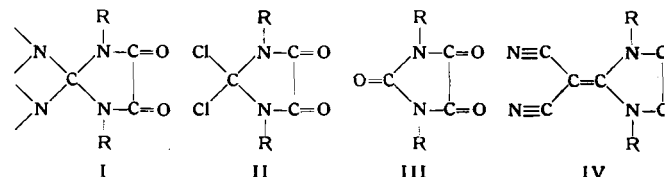
<sup>1)</sup> R. Huisgen, Angew. Chem. 67, 439 [1955]. — <sup>2)</sup> O. Diels u. H. Köhnig, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1179 [1938]. — <sup>3)</sup> J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 485, 491 [1943]. — <sup>4)</sup> R. Hüttel u. A. Gebhardt, Liebigs Ann. Chem. 558, 34 [1947]. — <sup>5)</sup> H. Reimlinger, Chem. Ber. 92, 970 [1959]; 93, 1857 [1960]. — <sup>6)</sup> K. Heyns u. A. Heins, Liebigs Ann. Chem. 634, 29 [1960]. — <sup>7)</sup> K. Heyns, A. Heins u. G. Seemann, Liebigs Ann. Chem. 634, 49 [1960].

## Neue Ortho-Derivate der Kohlensäure

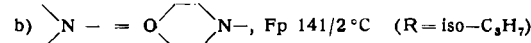
Von Dr. H.-D. STACHEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Während Acetale des Harnstoffs<sup>1)</sup> und anderer Säureamide<sup>2)</sup> bekannt sind, scheinen die entspr. N,N-Acetale (Aminale)<sup>3)</sup> bisher nicht beschrieben worden zu sein. Harnstoff-Aminale des Typs I können aus II<sup>1)</sup> und sek. Aminen erhalten werden. Beispielsweise liefert die Umsetzung von II mit Piperidin Ia in etwa 85-proz. (Roh-)Ausbeute. Die relativ stabile Verbindung ist längere Zeit haltbar und kann aus Äthanol umkristallisiert werden. Mit verd. Säuren tritt nach vorübergehender Lösung Hydrolyse zu III<sup>1)</sup> ein. Die Aminale (I) lassen sich mit CH-aciden Verbindungen zur Reaktion bringen. Mit Malodinitril entsteht unter Abspaltung der Amin-Reste das Keten-Derivat IV in etwa 80-proz. (Roh-)Ausbeute.



Zers. bei 22



Eingegangen am 7. Dezember 1960 [Z 24]

<sup>1)</sup> H.-D. Stachel, Angew. Chem. 71, 246 [1959]. — <sup>2)</sup> H. Meerwein u. Mitarb., Chem. Ber. 89, 2060 [1956]; Angew. Chem. 71, 530 [1959] (Vortrags-Ref.). — <sup>3)</sup> Zur Bezeichnung vgl. H. Böhme, Angew. Chem. 68, 224 [1956] sowie H. Hellmann, ebenda 68, 265 [1956].

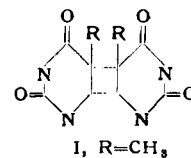
## Strahlenchemische Veränderung der Nucleinsäuren<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. A. WACKER, Dr. H. DELLWEG und cand. ing. E. LODEMANN

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität Frankfurt/M.

Wird eine Bakteriensuspension mit physiologischen Dosen UV-Licht ( $<10^4$  erg/mm<sup>2</sup>; 254 mμ) bestrahlt, so findet man in Abhängigkeit von der Überlebensrate der Bakterien nach Hydrolyse der mit Thymin-[2-<sup>14</sup>C] markierten Desoxyribonucleinsäure (DNS) eine zweite radioaktive Substanz T<sub>B</sub> (bis zu 2 % des vorhandenen Thymins), die in unbestrahlten Bakterien fehlt<sup>1)</sup>. Die Menge T<sub>B</sub> hängt von der eingestrahelten Dosis ab und hat einen Grenzwert, der anscheinend je nach Bakteriengattung verschieden ist. Die gleiche Menge T<sub>B</sub> erhält man bei Bestrahlung der aus den Bakterien isolierten DNS. Entfernt man aus dieser DNS das Purin, so steigt die T<sub>B</sub>-Menge bei *Enterococcus* von 18 auf 29 %.

Kürzlich isolierten R. Beukers und W. Berends<sup>2)</sup> aus einer im gefrorenen Zustand UV-bestrahlten wässrigen Thymin-Lösung ein Produkt, das papierchromatographisch mit T<sub>B</sub> identisch ist<sup>1)</sup>. Auf Grund der Anordnung der Thymin-moleküle in der DNS schlagen wir in Anlehnung an Beukers und Berends für T<sub>B</sub> Struktur I vor.



Nicht das gesamte Thymin der DNS wird in  $T_B$  umgewandelt, da nicht alle Thyminmoleküle ein zweites Thymin in Nachbarschaft haben. Bestrahlt man eine wäßrige 0,0001 m Lösung von Thymin, Thymindesoxyribosid oder Thymindesoxyribosid-5'-phosphat mit  $5 \cdot 10^5$  erg/mm<sup>2</sup>, so bildet sich die dimere Verbindung nur zu etwa 3 %, dagegen bei Bestrahlung einer Lösung von Thymidyl-(3' → 5')-thymidin zu etwa 34 %. Ersetzt man im Dinucleotid ein Thymin durch Adenin oder vergrößert den Abstand der beiden Thyminmoleküle durch eine Pyrophosphat-Brücke, so sinkt die  $T_B$ -Ausbeute auf 6 %. — Auch ein Misch-Dimeres aus Thymin und Uracil konnte isoliert werden ( $R_F$ -Wert in n-Butanol/ $H_2O$  0,08). — Im Dimeren des Thymidins ist die 5,6-Doppelbindung aufgehoben. Das dürfte den Charakter der 4-Carbonylgruppe und ihre Tendenz zur Paarung mit der  $NH_2$ -Gruppe des Adenins bei der Verdopplung der DNS ändern und ein Grund für die mutagene Wirkung der UV-Strahlung sein. —  $T_B$  und das Dimer des Thymidins sind für Mangelmutanten (*Streptococcus faecalis* R; *Lactobacillus leichmannii* 313) keine Wachstoffsche.

Das Bestrahlungsprodukt aus Cytosindesoxyribosid ist so instabil<sup>3)</sup>, daß es bisher nicht isoliert werden konnte. In 2 h wird es bei Zimmertemperatur vollständig in Cytosindesoxyribosid zurückverwandelt. Daß es ebenfalls eine dimere Verbindung ist, geht u. a. aus der spektralen Verschiebung<sup>3)</sup> und aus der Nichtaufnahme eines  $H_2O$ -Moleküls in 5,6-Stellung des Pyrimidinringes hervor. Eine Veränderung von Adenin und Guanin durch physiologische Dosen UV-Licht konnten wir bisher nicht nachweisen.

Da die Bildung des Thymin-Bestrahlungsproduktes die Nachbarschaft zweier Thymin-Moleküle in der DNS zur Voraussetzung hat, ergibt sich die Möglichkeit zu Aussagen über die Basen-Sequenz der DNS.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — und dem Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 9. Dezember 1960 [Z 22]

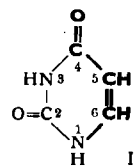
<sup>1)</sup> 2. Mitteilung. — 1. Mittell.: A. Wacker, H. Dellweg u. D. Weinblum, Naturwissenschaften 47, 477 [1960]. — <sup>2)</sup> R. Beukers u. W. Berends, Biochim. biophysica Acta 47, 550 [1960]. — <sup>3)</sup> Vgl. D. Shugar in E. Chargaff u. J. N. Davidson: The Nucleic Acids Bd. III, Academic Press, New York 1960, S. 40.

## Strahlenchemische Veränderung von Pyrimidin-ribosiden und Pyrimidinen<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. ADOLF WACKER,  
Dr. LOTHAR TRÄGER  
und Dipl.-Ing. DIETER WEINBLUM

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität  
Frankfurt/M.

Bestrahlt man eine wäßrige 0,001 m Lösung von Uridin-[<sup>14</sup>C] mit UV-Licht ( $10^5$  erg/mm<sup>2</sup>; 254 mμ), so bildet sich wie beim Thymin<sup>1)</sup> ein Dimeres,  $UR_B$ . Durch Erhitzen läßt sich  $UR_B$  in Uridin zurückverwandeln. Bei  $pH = 9$  ist  $UR_B$  wenig stabil, in schwach saurem Medium etwas beständiger. Die Bestrahlungsprodukte von Uracil und Uridin sind für die Uracil-Mangelmutter *Escherichia coli* 63–86 keine Wachstoffsche. — Aus der Änderung des UV-Spektrums geht hervor, daß auch Cytidin ein Bestrahlungsprodukt bildet<sup>2)</sup>. Jedoch ist dieses so instabil, daß es noch nicht isoliert werden konnte.



Voraussetzung für Bildung und Stabilität der Dimere ist die in I fett gedruckte Struktur<sup>3)</sup>. Versuche mit 18 substituierten Pyrimidinen (<sup>14</sup>C- oder <sup>3</sup>H-markiert) ergaben, daß  $-CH_3$  an C-5 oder C-6,  $-CH_2OH$  an C-5,  $-NH_2$  an C-2 (und mit Einschränkung an C-5) die Bildung eines Dimers begünstigen (die Verbindungen wurden papierchromatographisch isoliert). Ersetzt man  $-H$  oder  $-CH_3$  an C-5 durch  $-OH$ ,  $-COOH$  oder  $-NO_2$ , so erhält man kein Dimeres, ungünstig wirken sich  $-NH_2$  an C-4 und  $=S$  an C-2 aus. Komplexe Reaktionen treten bei der UV-Bestrahlung der 5-Halogenuracile und des Thiothymins auf. Daraus läßt sich schließen, daß für die Dimerisierung des Pyrimidinringes die Elektronendichte an C-5 maßgebend ist.

Versuche in  $H_2O$  ergaben keinen Hinweis einer Wasseranlagerung in 5,6-Stellung des Pyrimidinringes: die in  $H_2O$  gebildeten Bestrahlungsprodukte sind inaktiv.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — und dem Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft für die Unterstützung der Arbeit.

Eingegangen am 9. Dezember 1960 [Z 23]

<sup>1)</sup> 3. Mitteilung der Reihe „Strahlenchemische Veränderungen der Nucleinsäuren“; 2. Mittell.: A. Wacker, H. Dellweg u. E. Lodemann, Angew. Chem. 73, 64 [1961]. — <sup>2)</sup> Vgl. D. Shugar in E. Chargaff u. J. N. Davidson: The Nucleic Acids Bd. III, Academic Press, New York 1960, S. 40. — <sup>3)</sup> Vgl. A. Schönberg, Präparative organische Photochemie, Springer Verlag, Berlin 1958, S. 22.

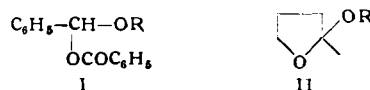
## Eine neue Darstellungsmethode für Aldehyde und Ketone

### Studien über Peroxy-Verbindungen X

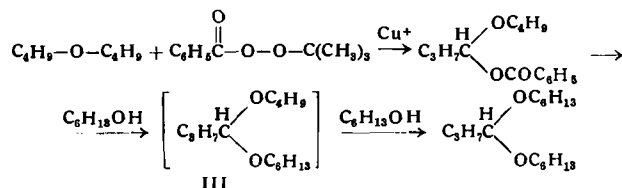
Von Dr. S.-O. LAWESSON und cand. chem. C. BERGLUND

Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der  
Universität Uppsala, Uppsala, Schweden

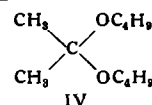
Bei der Zersetzung von t-Butylperbenzoat in Gegenwart von Benzyläther und katalytischen Mengen CuCl entstehen Benzaldehyddibenzylacetal und Benzaldehyd<sup>1)</sup>. Andere Benzyläther geben Acylale<sup>1,2)</sup> (I).



I ( $R = C_2H_5$ ) gibt beim Erhitzen mit Äthanol Benzaldehyddiäthylacetal<sup>3)</sup>. Verbindungen vom Typ II entstehen ausschließlich<sup>4,5)</sup>, wenn t-Butylperbenzoat in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Alkoholen zersetzt wird. In diesem Falle wird die Benzoyloxy-Verbindung als Zwischenstufe postuliert. Demnach sollte auch bei einfachen Äthern das primär gebildete Acylal eine Heterolyse der Sauerstoff-Alkyl-Bindung erleiden und ein Aldehyd - bzw. Ketonderivat liefern. Es konnte jetzt gezeigt werden, daß ein n-Alkyläther wie z. B. Butyläther in Gegenwart von n-Hexanol



Butyraldehyddi-n-hexylacetal ( $K_{p,0.05}$  95 °C,  $n_D^{20} = 1,4346$ , Ausb. 70 %) als Endprodukt liefert, aus dem Butyraldehyd erhalten werden kann. III konnte nicht isoliert werden, da offensichtlich ein Austausch der Alkoxygruppen stattfindet<sup>6)</sup>. Entsprechend geben Isopropyläther und n-Butanol nach demselben Mechanismus ein Ketal und man erhält Acetondi-n-butylketal (IV) ( $K_{p,10}$  70–72 °C,  $n_D^{20} = 1,4145$ , Ausb. 31 %). Es handelt sich um eine all-gemeingültige Reaktion.



Wir danken der Magnus Bergvalls Stiftelse für eine finanzielle Beihilfe.

Eingegangen am 22. November 1960 [Z 15]

<sup>1)</sup> S.-O. Lawesson u. C. Berglund, Arkiv Kemi 16, 287 [1960]. — <sup>2)</sup> Dieselben, Tetrahedron Letters, 2, 4 [1960]. — <sup>3)</sup> Dieselben, Acta chem. scand., im Druck. — <sup>4)</sup> Dieselben u. S. Grönwall, ebenda 14, 944 [1960]. — <sup>5)</sup> S.-O. Lawesson u. C. Berglund, ebenda 14, 1854 [1960]. — <sup>6)</sup> M. Delépine, Bull. soc. chim. France 25, (3) 574 [1901].

## Über intermediäres Auftreten von 3,4-Dehydropyridin

Von Priv.-Doz. Dr. TH. KAUFFMANN  
und Dipl.-Ing. F.-P. BOETTCHER

Institut für Organische Chemie der T.H. Darmstadt

Bei der Umsetzung von 3-Brompyridin mit  $NaNH_2$  in flüssigem  $NH_3$  in Gegenwart von Acetophenon erhielten R. Levine und W. W. Leake<sup>1)</sup> neben amorphen N-haltigen Substanzen 4-Aminopyridin (10 %) und 4-Phenacylpyridin (13,5 %), deren Bildung mit dem intermediären Auftreten von 3,4-Dehydropyridin (I) erklärt wurde.