

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/mm², 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 Wachstoffsstoffe.

Das Bestrahlungsprodukt aus Cytosindesoxyribosid ist so instabil³⁾, 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 Verschiebung³⁾ und aus der Nichtaufnahme eines 3H_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]

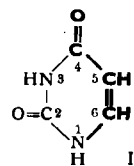
¹⁾ 2. Mitteilung. — 1. Mittell.: A. Wacker, H. Dellweg u. D. Weinblum, Naturwissenschaften 47, 477 [1960]. — ²⁾ R. Beukers u. W. Berends, Biochim. biophysica Acta 47, 550 [1960]. — ³⁾ Vgl. D. Shugar in E. Chargaff u. J. N. Davidson: The Nucleic Acids Bd. III, Academic Press, New York 1960, S. 40.

Strahlenchemische Veränderung von Pyrimidin-ribosiden und Pyrimidinen¹⁾

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-[¹⁴C] mit UV-Licht (10^5 erg/mm²; 254 mμ), so bildet sich wie beim Thymin¹⁾ 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 Wachstoffsstoffe. — Aus der Änderung des UV-Spektrums geht hervor, daß auch Cytidin ein Bestrahlungsprodukt bildet²⁾. 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 Struktur³⁾. Versuche mit 18 substituierten Pyrimidinen (¹⁴C- oder ³H-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 3H_2O ergaben keinen Hinweis einer Wasseranlagerung in 5,6-Stellung des Pyrimidinringes: die in 3H_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]

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

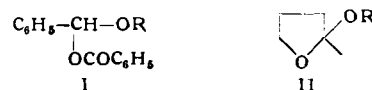
Eine neue Darstellungsmethode für Aldehyde und Ketone

Studien über Peroxy-Verbindungen X

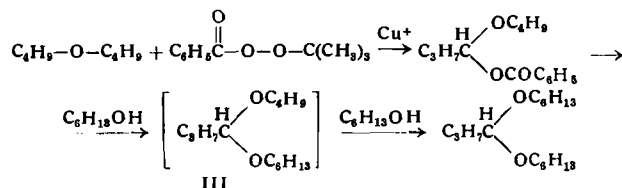
Von Dr. S.-O. LAWESSON und cand. chem. C. BERGLUND

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

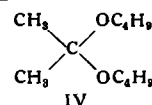
Bei der Zersetzung von t-Butylperbenzoat in Gegenwart von Benzyläther und katalytischen Mengen CuCl entstehen Benzaldehyddibenzylacetal und Benzaldehyd¹⁾. Andere Benzyläther geben Acylale^{1,2)} (I).



I ($R = C_2H_5$) gibt beim Erhitzen mit Äthanol Benzaldehyddiäthylacetal³⁾. Verbindungen vom Typ II entstehen ausschließlich^{4,5)}, 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 stattfindet⁶⁾. 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]

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

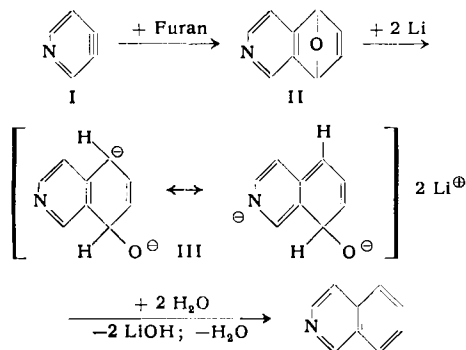
Über intermediäres Auftreten von 3,4-Dehydropyridin

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. Leake¹⁾ 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.

Um die Existenz von I überzeugender darzutun, setzten wir — analog zu Versuchen von G. Wittig und L. Pohmer²⁾ — 3-Brom-4-chlorpyridin³⁾ mit Lithiumamalgam in Furan um (7 Tage; 25 °C). Nach Abtrennung des Amalgams wurde aus dem mit gesättigter K₂CO₃-Lösung gewaschenen Reaktionsgemisch in 14-proz. Ausbeute Isochinolin isoliert (Mischchromatogramme, UV-Spektrum; Analyse, Misch-Fp und IR-Spektrum des Pikrates). Die Bildung des Isochinolins läßt darauf schließen, daß 3,4-Dehydropyridin entstand, dessen Furan-Addukt (II) unter der Einwirkung des Lithiumamalgams durch Aufspaltung der Sauerstoffbrücke in das mesomere Dianion III überging⁴⁾. Die Aromatisierung des aus III bei der Hydrolyse entstehenden Hydroxy-dihydro-isochinolins zum Isochinolin ist ohne weiteres verständlich.



Weiter wurde 3-Chlorpyridin mit Lithium-piperidid und Piperidin in siedendem Äther umgesetzt. Es entstand ein durch Gegenstromverteilung trennbares Gemisch, das im wesentlichen aus 3-Piperidino-⁵⁾ und 4-Piperidinopyridin⁶⁾ (Gesamtausbeute 90 %; Molverhältnis 44:56) bestand, was sich wiederum zwanglos mit dem Auftreten von 3,4-Dehydropyridin erklären läßt. 2-Piperidinopyridin, das auf die Bildung von 2,3-Dehydropyridin hingedeutet hätte, konnte nicht nachgewiesen werden. Entspr. Umsetzungen mit 2-Fluor- bzw. 4-Chlorpyridin ergaben praktisch quantitativ 2-Piperidino-⁷⁾ bzw. 4-Piperidinopyridin; sie verlaufen wohl ausschließlich nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus.

Eingegangen am 8. Dezember 1960 [Z 20]

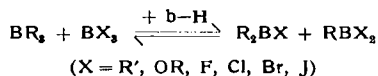
- ¹⁾ R. Levine u. W. W. Leake, Science [Washington] 121, 780 [1955]. — ²⁾ G. Wittig u. L. Pohmer, Chem. Ber. 89, 1334 [1956]. — ³⁾ Vgl. H. J. den Hertog u. N. A. I. M. Boelrijk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 578 [1951]. — ⁴⁾ Ätherspaltungen mit Lithium-Metall: H. Gilman, H. A. McNinch u. D. Wittenberg, J. org. Chemistry 23, 2044 [1958]; H. Gilman u. J. J. Dietrich, J. org. Chemistry 22, 851 [1957]. — ⁵⁾ Vergleichspräparat aus 3-Brompyridin u. Piperidin (140 °C, Autoklav; Kp_{0,02} = 77–79 °C). — ⁶⁾ Vgl. R. Graf, J. prakt. Chem. 138, 239 [1933]. — ⁷⁾ Vgl. J. P. Wibaut u. G. Tilman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52, 987 [1933].

Alkylborhalogenide und Alkylborsäureester durch katalytische Austauschreaktionen

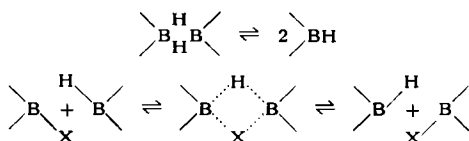
Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

In Anwesenheit bestimmter Borwasserstoff-Verbindungen tauschen Bortrialkyle ihre Kohlenwasserstoff-Reste nicht nur untereinander^{1,2)}, sondern auch mit BX₃ (X = OR, F, Cl) glatt aus. Bereits unterhalb Raumtemperatur erhält man aus Borsäureestern (z. B. B(OR)₃) oder Bortrihalogeniden (z. B. BF₃, BCl₃) mit Bortrialkylen BR₃ nach Zugabe kleinster Mengen an Diboran oder Alkyldiboranen infolge Gleichgewichtseinstellung die Komproportionierungsprodukte R_{3-n}BX_n.



Die Geschwindigkeit der im allgem. raschen Gleichgewichtseinstellung ist von der Art der Reste am Bor abhängig. Da die Träger des katalytischen Austauschs dimere Verbindungen mit einem Hydrid-H und einem Rest X zwischen zwei Boratomen sind, muß man BH-Verbindungen verwenden, die zumindestens kleine Mengen monomerer Borhydride im Gleichgewicht enthalten:



In Gegenwart nicht dissoziierter Borwasserstoff-Verbindungen (z. B. cyclischen Alkyldiboranen³⁾) bzw. bei Zusatz von Donator-Verbindungen (z. B. tert. Aminen) treten die Austauschreaktionen zwischen BR₃/BX₃ nicht ein, da Assoziationen der BH-Verbindungen über Brückenbindungen zwischen zwei Boratomen dann nicht mehr möglich sind.

Austauschreaktionen der Bortrialkyle mit Verbindungen BX₃ waren bisher nur bei erhöhten Temperaturen bekannt, da sich erst dabei durch Olefinabspaltung BH-Verbindungen bilden, die die Austauschvorgänge katalysieren. Dagegen katalysieren Borhalogenide⁴⁾ diese Reaktionen nicht.

Die Darstellung von Alkylborsäureestern und Alkylborhalogeniden bei tiefen Temperaturen besitzt den Vorzug, daß man thermische Isomerisationen von Alkylgruppen am Bor vermeidet. So kann man z. B. aus Bor-tri-*tert*-alkylen die reinen *sek*-Alkylborsäureester oder -halogenide darstellen, da Wanderungen des Boratoms in der Kohlenwasserstoff-Kette bei tiefen Temperaturen nicht eintreten.

Die Komproportionierungsprodukte können aus den Gleichgewichtsmischungen durch Destillation rein isoliert werden, wenn man vorher den Katalysator zerstört. Dies gelingt z. B. durch Zugabe von Olefin (Hydroborierung) bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 12. Dezember 1960 [Z 26]

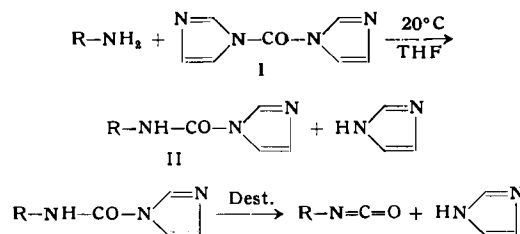
- ¹⁾ R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 [1960]; G. Schomburg, R. Köster u. D. Henneberg, Mitteilungsblatt der Chem. Ges. DDR, Sonderheft 1960 (Analytische Chemie). — ²⁾ R. Köster u. G. Schomburg, Angew. Chem. 72, 567 [1960]. — ³⁾ R. Köster, ebenda 72, 626 [1960]. — ⁴⁾ V. W. Buls u. R. I. Thomas, AP 2835 693 [20. 5. 1958] (Shell Development Comp.); Chem. Abstr. 52, 18216 [1958].

Darstellung von Isocyanaten

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. W. BENZ

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Einem neuen allgemein anwendbaren Laborverfahren zur Darstellung von Isocyanaten R-N=C=O aus prim. Aminen R-NH₂ liegt die halbseitige Aminolyse des N,N'-Carbonyl-di-imidazols (I)¹⁾ zugrunde. Wir fanden, daß Amine bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 mit I in sehr guten Ausbeuten zu 1-Carbonsäureamiden des Imidazols (II) reagieren (z. B. mit Diäthylamin zu N,N-Diäthylimidazol-1-carbonsäureamid, Fp 48–49, 5 °C; mit N-Methylanilin zu N-Phenyl-N-methylimidazol-1-carbonsäureamid, Fp 72,5–73,5 °C). Sofern sich II von prim. Aminen ableiten, sind sie schon bei Raumtemperatur in Lösung beträchtlich in Isocyanat und Imidazol dissoziiert^{2,3)}. Da sich das Dissoziationsgleichgewicht hinreichend schnell einstellt, läßt sich die bei der Umsetzung von I mit Aminen erhaltene Reaktionslösung unmittelbar zu Isocyanat-Umsetzungen verwenden. Auch zur Reindarstellung der Isocyanate ist eine Isolierung der intermediär gebildeten Imidazol-1-carbonsäureamide nicht erforderlich, sondern man destilliert einfach den Reaktionsansatz, nachdem I und das betr. Amin bei Raumtemperatur zusammengegeben wurden. Bei höhersiedenden Isocyanaten, bei denen die Abtrennung von Imidazol (Kp 260 °C) schwierig wird, kann an Stelle von I das N,N'-Carbonyl-di-benzimidazol³⁾ verwendet werden.



Das Verfahren ist zur Darstellung von Isocyanaten aus aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Aminen geeignet. Z. B. erhielten wir Cyclohexylisocyanat aus Cyclohexylamin in 80 % Reinausb., als wir 6,15 g Cyclohexylamin bei Raumtemperatur in eine Lösung von 10,06 g I in trockenem Tetrahydrofuran zutropfen ließen und nach Entfernung des Lösungsmittels den Rückstand im Vakuum destillierten.

Eingegangen am 12. Dezember 1960 [Z 25]

- ¹⁾ H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]. — ²⁾ Vgl. J. Derkosch, K. Schlögl u. H. Woldich, Mh. Chem. 88, 35 [1957]; H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 83 [1957]; W. Otting u. H. A. Staab, ebenda 622, 23 [1959]. — ³⁾ H. A. Staab u. G. Seel, Liebigs Ann. Chem. 612, 187 [1958].