

Nicht das gesamte Thymin der DNS wird in T_B umgewandelt, da nicht alle Thyminmoleküle ein zweites Thymin in Nachbarschaft haben. Bestrahlst 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' \rightarrow 5')-thymidin zu etwa 34 %. Ersetzt man im Dinucleotid ein Thymin durch Adenin oder vergrößert den Abstand der beiden Thyminmoleküle durch eine Pyrophosphatbrücke, 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/H₂O 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 NH₂-Gruppe des Adenins bei der Verdopplung der DNS ändern und ein Grund für die mutagene Wirkung der UV-Strahlung sein. — T_B und das Dimeres des Thymidins sind für Mangelmutanten (*Streptococcus faecalis* R; *Lactobacillus leichmannii* 313) keine Wuchsstoffe.

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 ³H₂O-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 41, 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.

Bestrahlst man eine wässrige 0,001 m Lösung von Uridin-[¹⁴C] mit UV-Licht (10^5 erg/mm²; 254 m μ), 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-Mangelmutante *Escherichia coli* 63—86 keine Wuchsstoffe. — Aus der Änderung des UV-Spektrums geht hervor, daß auch Cytidin ein Bestrahlungsprodukt bildet²⁾. Jedoch ist dieser 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 —CH₃ an C—5 oder C—6, —CH₂OH an C—5, —NH₂ an C—2 (und mit Einschränkung an C—5) die Bildung eines Dimeren begünstigen (die Verbindungen wurden papierchromatographisch isoliert). Ersetzt man —H oder —CH₃ an C—5 durch —OH, —COOH oder —NO₂, so erhält man kein Dimeres, ungünstig wirken sich —NH₂ 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 Elektronendichthe an C—5 maßgebend ist.

Versuche in ³H₂O ergaben keinen Hinweis einer Wasseranlagerung in 5,6-Stellung des Pyrimidinringes: die in ³H₂O 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]

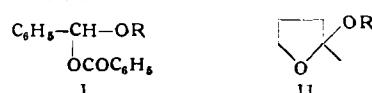
¹⁾ 3. Mitteilung der Reihe „Strahlenchemische Veränderungen der Nucleinsäuren“; 2. Mittell.: A. Wacker, H. Dellweg u. E. Lodemann, Angew. Chem. 73, 64 [1961]. — ²⁾ Vgl. D. Shugar in E. Chargaff u. J. N. Davidson: The Nucleic Acids Bd. III, Academic Press, New York 1960, S. 40. — ³⁾ Vgl. A. Schönberg,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

Eine neue Darstellungsmethode für Aldehyde und Ketone

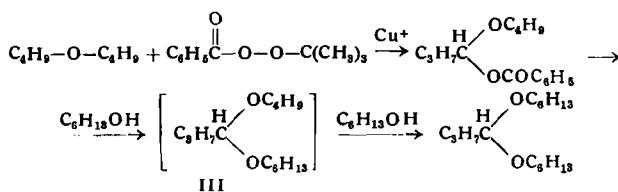
Studien über Peroxy-Verbindungen X

Von Dr. S.-O. LAWESSON und cand. chem. C. BERGLUND
Laboratorium für Organische Chemie, Chemisches Institut der
Universität Uppsala, Uppsala, Schweden

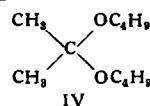
Bei der Zersetzung von t-Butylperbenzoat in Gegenwart von Benzyläther und katalytischen Mengen CuCl entstehen Benzaldehydibenzylacetal und Benzaldehyd¹⁾. Andere Benzyläther geben Acylale^{1,2)} (I).



I (R = C₆H₅) gibt beim Erhitzen mit Äthanol Benzaldehyd-diäthylacetal³⁾. Verbindungen vom Typ II entstehen ausschließlich^{4,5)}, wenn t-Butylperbenzoat in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Alkoholen zersetzt wird. In diesem Falle wird die Benzyloxy-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



Butyraldehydidi-n-hexylacetal ($K_{p0,05}$ 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) ($K_{p1,0}$ 70—72 °C, $n_{D}^{20} = 1,4145$, Ausb. 31 %). Es handelt sich um eine allgemeingültige 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. Deltipine, Bull. soc. chim. France 25, (3) 574 [1901].

Über intermediäres Auftreten von 3,4-Dehydropyridin

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

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Bei der Umsetzung von 3-Brompyridin mit NaNH₂ in flüssigem NH₃ 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.