

bestimmten Zersetzungsdrücken erhält man unter Verwendung der bekannten thermochemischen Daten von H_2O [5], CO_2 [5] und $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ [6] für festes $\text{OC}(\text{OH})_2 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$ eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f = -202 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$ bei -70°C ; daraus errechnet sich die Bildungsenthalpie des festen $\text{OC}(\text{OH})_2$ zu $\Delta H_f = -155 \pm 10 \text{ kcal/Mol}$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit der nach der Inkrementenmethode [7] berechneten und aus den thermochemischen Kenngrößen von Carbonaten [5,8] und Trithiocarbonaten [8,9] abgeschätzten Bildungsenthalpie.

Eingegangen am 4. Dezember 1964 [Z 870]

- [1] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 325, 15 (1963) und frühere Mitteilungen.
 [2] Eine Substanz mit gleichen Eigenschaften erhält man auch auf folgendem Weg: Umsetzung wäßriger Lösungen von Na_2CO_3 mit Salzsäure in einer modifizierten „stopped flow“-Apparatur [3] unter Abschreckbedingungen.
 [3] F. J. W. Roughton, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B 115, 473 (1934).
 [4] A. G. Galinos u. A. A. Carotti, J. Amer. chem. Soc. 83, 752 (1961).
 [5] O. Kubaschewski u. E. L. Evans: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, London 1958.
 [6] R. M. Kennedy, M. Sagenkahn u. J. G. Aston, J. Amer. chem. Soc. 63, 2267 (1941).
 [7] J. L. Franklin, Ind. Engng. Chem. 41, 1070 (1949).
 [8] G. Gattow, Pure appl. Chem. 2, 121 (1961).
 [9] G. Gattow u. B. Krebs, Z. anorg. allg. Chem. 322, 113 (1963).

Einfluß der Grenzflächenenergie organischer Lösungsmittel auf die photochemische Dimerisierung von Thymidyl-(3'→5')-thymidin

Von Prof. Dr. A. Wacker und Dr. E. Lodemann

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität Frankfurt/Main

Bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 m μ bildet sich in einzelsträngiger Desoxyribonucleinsäure (DNS) in wäßriger Lösung mehr Thymindimeres (T_D) als in nativer, doppelsträngiger DNS [1]. Bestrahlt man dagegen in Glykol (96–100 %), so ergibt einzelsträngige DNS weniger T_D als doppelsträngige DNS [2].

Wir haben die Modellsubstanz Thymidyl-(3'→5')-thymidin (TpT) [3] in verschiedenen Lösungsmitteln mit UV-Licht der Wellenlänge 280 m μ bestrahlt und gefunden, daß bei gleicher Bestrahlungsdosis die Ausbeute an T_D in Wasser am größten ist. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel nimmt sie in der Reihenfolge Glycerin > Formamid > Glykol > n-Butanol > Methanol > Äthanol > tert. Butanol ab.

Sinanoglu und Abdunur [4] haben kürzlich gezeigt, daß für die Bildung einer doppelsträngigen DNS die Grenzflächenenergie des Lösungsmittels neben van-der-Waals-Kräften von entscheidendem Einfluß ist. Setzt man die prozentuale T_D -Bildung (gemessen nach Abnahme der Extinktion bei 267 m μ) in Beziehung zur Änderung der freien Energie des TpT -Moleküls [5] beim Übergang von einer Form mit beweglichen Thyminbasen in eine für die Dimerisierung günstige Form mit benachbart fixierten Basen in dem betreffenden Lösungsmittel, so ergibt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit [6].

Lösungsmittel	ΔF^0 [kcal/Mol]	T_D -Bildung [%]
tert. Butanol	– 2,9	5
Äthanol	– 4,2	5,5
Methanol	– 4,5	6
n-Butanol	– 4,7	7,5
Glykol	– 11,3	19
Formamid	– 16,3	21
Glycerin	– 16,5	33
Wasser	– 22,3	35

Damit erklärt sich auch die verringerte Thymindimerisierung in einzelsträngiger DNS in Glykol [2]. Weiterhin kann man daraus schließen, daß die Doppelhelix der DNS tatsächlich zu einem größeren Teil durch van-der-Waals-Kräfte (elektrostatische Kräfte und Dispersionskräfte) sowie durch Solvatationskräfte stabilisiert wird und nur zu einem geringeren Teil durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Purinen und Pyrimidinen [4].

Eingegangen am 10. Dezember 1964 [Z 878]

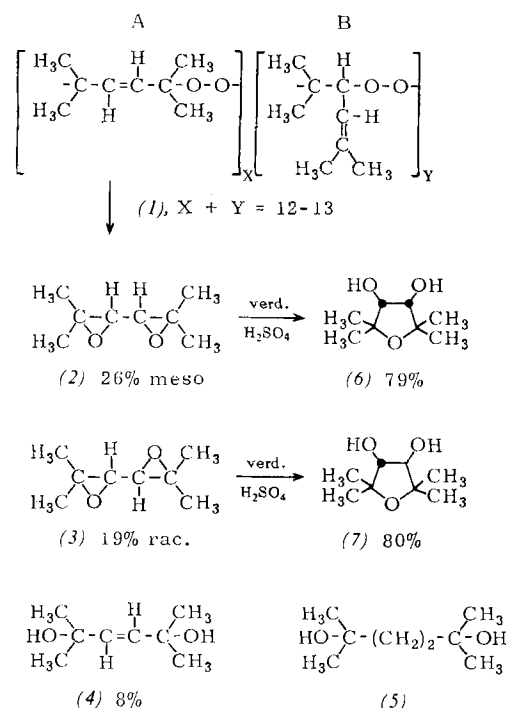
- [1] A. Wacker, H. Dellweg u. D. Jacherts, J. molec. Biol. 4, 410 (1962).
 [2] H. Dellweg u. A. Wacker, Z. Naturforsch. 17b, 827 (1962); Z. Naturforsch., im Druck.
 [3] Dargestellt nach P. T. Gilham u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 80, 6212 (1958).
 [4] O. Sinanoglu u. S. Abdunur, Photochem. and Photobiol., im Druck.
 [5] O. Sinanoglu u. S. Abdunur, Feder. Proc., Supplement on Conference on Cryobiology, im Druck. Wir danken Prof. O. Sinanoglu und Dr. S. Abdunur für die Überlassung der Werte vor ihrer Veröffentlichung und für anregende Diskussionen.
 [6] Für die Bestrahlungen wurde ein Gitter-Monochromator der Fa. Bausch & Lomb, Rochester, verwendet. Gitter: 1200 Striche/mm, Lichtquelle: Osram HBO 200 W, Wellenlänge: 280 m μ , Dosis UV-Licht: $1 \times 10^5 \text{ erg/mm}^2$, TpT -Konzentration: 25 $\mu\text{g/ml}$, Zimmertemperatur.

Stereoisomere 2.5-Dimethyl-2.3:4.5-dioxydohexane als Hauptprodukte bei der Pyrolyse von polymerem 2.5-Dimethyl-2.4-hexadienperoxyd

Von Dr. G. Bernhardt und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung-G.m.b.H.,
Schloß Birlinghoven/Siegbereich

Wir fanden, daß polymeres 2.5-Dimethyl-2.4-hexadienperoxyd (1) [1,2] bei der Pyrolyse (150°C) als Hauptprodukte die stereoisomeren Dioxydohexane (2) und (3) liefert. Daneben entstehen in kleineren Mengen trans-2.5-Dimethyl-3-hexen-2.5-diol (4), Aceton und β -Methylcrotonaldehyd. Das Auftreten von Di-epoxyden bei der thermischen Spaltung polymerer Peroxyde ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Die Bildung der Verbindungen (2), (3) und (4) setzt 2- und 5-ständige O–O-Brücken in (1) voraus.



Das meso-Diepoxyd (2) ($F_p = 60^\circ\text{C}$) lässt sich durch Kristallisation vom flüssigen Racemat (3) [$K_p = 62^\circ\text{C}/12$ Torr) trennen. Beide besitzen charakteristische IR-Absorptionen [4] (Epoxydbanden (2): 1237, 899 und 802 cm^{-1} , (3): 1241, 897 und 810 cm^{-1} [5]). Chemische Strukturbeweise für (2) und (3) sind die Reduktion mit LiAlH_4 zu (5) sowie die saure Hydrolyse zu stereoisomeren Furandiolen, wobei (2) die cis-Form (6) und (3) die trans-Verbindung (7) liefert [6]. Das ausschließliche Auftreten der trans-Form des Hexendiols (4) ($F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$) spricht für die trans-Struktur von (A), die inzwischen auch auf anderem Wege bestätigt wurde [1]. Die Bildung von Aceton und β -Methylcrotonaldehyd kann nur durch die Spaltung von 1.2-Peroxydeinheiten (B) gedeutet werden [7]. Die ermittelte Acetonmenge (5 %) lässt dann darauf schließen, daß in (1) das Verhältnis der $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ -Einheiten mit 1.4-Struktur (A) zu solchen mit 1.2-Struktur (B) ungefähr 7:1 beträgt.

Eingegangen am 7. Dezember 1964 [Z 877]

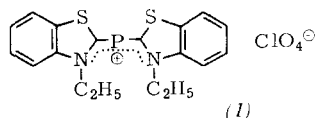
- [1] K. Griesbaum, A. A. Oswald u. W. Naegle, J. org. Chemistry 29, 1887 (1964).
 [2] S. H. Harper, H. W. B. Reed u. R. A. Thompson, J. Sci. Food Agric. 2, 94 (1951).
 [3] (3) ist identisch mit einem von J. Salkind u. S. Sabojew, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2169 (1929), dargestellten Di-epoxyd.
 [4] Die IR-Spektren wurden mit einem P E 421 Spektralphotometer aufgenommen. Im Bereich $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ wurde in CCl_4 , zwischen $850\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ in CS_2 gemessen.
 [5] J. Bomstein, Analytic. Chem. 30, 544 (1958), und dort zitierte Literatur.
 [6] O. Heuberger u. N. L. Owen, J. chem. Soc. (London) 1952, 910.
 [7] W. Kern u. J. Stallmann, Makromolekulare Chem. 7, 199 (1951); W. Kern u. A. R. Heinz, ibid. 16, 81 (1955); C. T. Handy u. A. S. Rothrock, J. Amer. chem. Soc. 80, 5306 (1958).

Kristallstruktur eines Phosphacyanins

Von Dr. R. Allmann

Mineralogisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Die röntgenographische Strukturbestimmung des kürzlich von Dimroth und Hoffmann [1] hergestellten N-Äthyl-2-[(N-äthylbenzothiazolin-2-yliden)-phosphino]-benzothiazolium-perchlorat (Bis-[N-äthyl-2-benzthiazol]-monophosphacyanin-perchlorat (1) ergab völlige Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution.



Die beiden C-P-Abstände sind mit $1,76\text{ Å}$ deutlich kleiner als bei C-P-Einfachbindungen; der Winkel C-P-C beträgt 105° (zum Vergleich: $(\text{CH}_3)_3\text{P}$: $1,87\text{ Å}$; 100° [2] und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$: $1,83\text{ Å}$; 103° [3]).

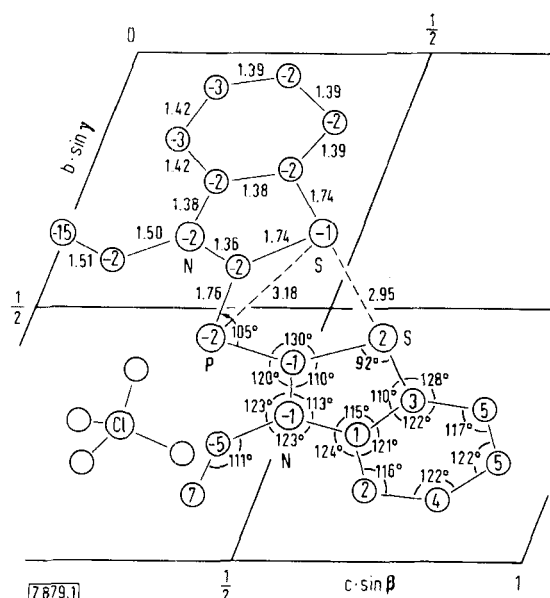
Die Ebenen der beiden Benzthiazolkerne sind nur um 3° gegeneinander verdreht. Die beiden S-Atome befinden sich mit einem Abstand von $2,95\text{ Å}$ relativ nahe beieinander.

Die orangefarbenen Nadeln des Phosphacyanin-perchlorats (1) gehören der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ an. Die Gitterkonstanten betragen [4]:

$$\begin{aligned} a &= 8,412 \pm 0,006\text{ Å} & \alpha &= 107^\circ 17' \pm 15' \\ b &= 11,673 \pm 0,009\text{ Å} & \beta &= 66^\circ 41' \pm 15' \\ c &= 11,713 \pm 0,011\text{ Å} & \gamma &= 95^\circ 32' \pm 15' \end{aligned}$$

Die aus den Volumen der Elementarzelle (1008 Å^3) und dem Molgewicht (456,9) berechnete Dichte beträgt $D_x = 1,51\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, die gemessene $D_m = 1,50\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Insgesamt wurden

3634 Intensitäten aus Weissenberg-Aufnahmen visuell geschätzt. Die Koordinaten der vier schweren Atome (2 S, P, Cl) konnten einer Patterson-Synthese entnommen werden. Die Lagen der leichten Atome (18 C, 2 N, 4 O) ergaben sich aus einer anschließenden Fourier-Synthese mit den Phasen



Die Abbildung zeigt die Y,Z-Projektion eines Perchlorat-Anions und eines Phosphacyanin-Kations mit gemittelten Abständen (Å) und Winkeln. In den Kreisen sind die Abweichungen in $1/10\text{ Å}$ aus der Ebene $2x + y + 2z = 2$ angegeben.

der schweren Atome. In fünf Verfeinerungszyklen fiel der R-Faktor (mittlere Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren) auf 16,4 %. Aus den Koordinatenfehlern (ca. $0,01\text{ Å}$) ergibt sich ein mittlerer Fehler für die Abstände von $0,02\text{ Å}$ und für die Winkel von 1 bis 2° . Im Rahmen dieser Fehler sind die beiden Molekülhälften symmetrisch zueinander gebaut.

Eingegangen am 11. Dezember 1964 [Z 879]

- [1] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964).
 [2] H. D. Springall u. L. O. Brockway, J. Amer. chem. Soc. 60, 996 (1938).
 [3] J. J. Daly, J. chem. Soc. (London) 1964, 3799.
 [4] P. J. Wheatley, persönliche Mitteilung.

Dichloro-trinitrosyl-vanadin $[\text{V}(\text{NO})_3\text{Cl}_2]_n$

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. K. Lottes und cand. chem. K. Schmidtner

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine 0,2 M Lösung von VCl_4 in wasserfreiem CCl_4 erhält man unter Enthalgeneierung des Vanadins Dichlorotrinitrosylvanadin mit fast quantitativer Ausbeute.



Die je nach Korngröße hell- bis dunkelbraune, sehr feuchtigkeitsempfindliche Verbindung ist in allen gebräuchlichen organischen Solventien praktisch unlöslich. Im Gegensatz zu den Nitrosylchloriden von Eisen [1] und Kobalt [2] ist sie nicht sublimierbar und daher wahrscheinlich polymer.

Im IR-Spektrum treten neben den NO-Absorptionen (1924 (s) , $1761\text{ (ss)}\text{ cm}^{-1}$ in Nujol) zwei Banden bei 309 und