

bestimmten Zersetzungsdrücken erhält man unter Verwendung der bekannten thermochemischen Daten von  $\text{H}_2\text{O}$  [5],  $\text{CO}_2$  [5] und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  [6] für festes  $\text{OC}(\text{OH})_2\text{-O}(\text{CH}_3)_2$  eine Bildungsenthalpie von  $\Delta H_f = -202 \pm 5$  kcal/Mol bei  $-70^\circ\text{C}$ ; daraus errechnet sich die Bildungsenthalpie des festen  $\text{OC}(\text{OH})_2$  zu  $\Delta H_f = -155 \pm 10$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 $\mu$  bildet sich in einzelsträngiger Desoxyribonucleinsäure (DNS) in wäßriger Lösung mehr Thymindimeres ( $\text{T}_\text{D}$ ) als in nativer, doppelsträngiger DNS [1]. Bestrahlt man dagegen in Glykol (96–100 %), so ergibt einzelsträngige DNS weniger  $\text{T}_\text{D}$  als doppelsträngige DNS [2].

Wir haben die Modellsubstanz Thymidyl-(3'→5')-thymidin ( $\text{TpT}$ ) [3] in verschiedenen Lösungsmitteln mit UV-Licht der Wellenlänge 280 m $\mu$  bestrahlt und gefunden, daß bei gleicher Bestrahlungsdosis die Ausbeute an  $\text{T}_\text{D}$  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  $\text{T}_\text{D}$ -Bildung (gemessen nach Abnahme der Extinktion bei 267 m $\mu$ ) in Beziehung zur Änderung der freien Energie des  $\text{TpT}$ -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 | $\Delta F^0$<br>[kcal/Mol] | $\text{T}_\text{D}$ -Bildung<br>[%] |
|---------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 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 $\mu$ , Dosis UV-Licht:  $1 \times 10^5$  erg/mm<sup>2</sup>,  $\text{TpT}$ -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/Siegbach

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  $\beta$ -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.

