

Die zerstörende Wirkung der Röntgenstrahlen dürfte überwiegend auf die Bildung sauerstoff-haltiger Radikale zurückzuführen sein, die der Neutronen vorzugsweise auf den Prozeß $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$.

Sind die Pyrimidine und Purine Bestandteil einer Nucleinsäure, so sind sie gegen Neutronen resistenter. Mit Neutronen bestrahlte Polynucleotide zeigen bei der zellfreien Proteinsynthese [2] eine geringere Aktivität; Poly-A ist wesentlich empfindlicher gegen Neutronen als Poly-U oder Poly-C.

Polynucleotid [b]	Aminosäure	Hemmung [%] des Aminosäure-Einbaus in ein Polypeptid bei einer Neutronen-Dosis von			
		$1,8 \times 10^{13} \text{ n}$	$3,6 \times 10^{13} \text{ n}$	$7,2 \times 10^{13} \text{ n}$	$16,2 \times 10^{13} \text{ n}$
Poly-Uridylsäure	Phenylalanin	18	(10) [c]	38	(12) [c]
Poly-Cytidylsäure	Prolin	17	53 (12)		(17)
Poly-Adenylsäure	Lysin	42	75 (27)		(36)

[b] Konzentration der Polynucleotide: beim Bestrahlen 1 mg/ml, bei der Proteinsynthese Poly-U 80 µg/ml, Poly-C 350 µg/ml und Poly-A 120 µg/ml. Einbau der Aminosäuren wurde nach Nirenberg und Matthaei [2] gemessen.

[c] Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Abnahme [%] der UV-Extinktion der Polynucleotide bei λ_{max} und pH = 5,6.

Eingegangen am 17. März 1965 [Z 933]

[1] A. Wacker, Dtsch. med. Wschr. 86, 735 (1961); E. R. Lochmann, D. Weinblum u. A. Wacker, Biophysik 1, 396 (1964).

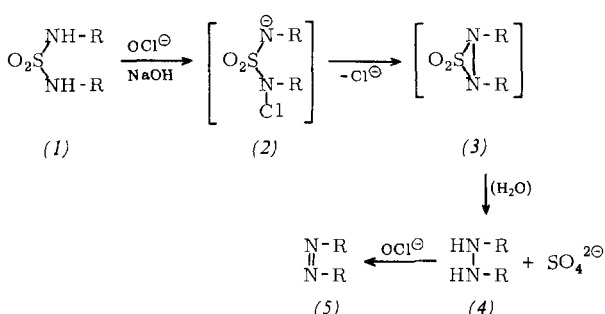
[2] M. W. Nirenberg u. J. H. Matthaei, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1588 (1961).

Aliphatische Azoverbindungen aus Schwefelsäure-dialkylamiden

Von Dr. R. Ohme und Prof. Dr. Ernst Schmitz

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Wir fanden, daß Schwefelsäure-dialkylamide (1) in 1N alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit [Molverhältnis (1): NaOCl = 1:2] bei 20 bis 60 °C zu aliphatischen Azoverbindungen (5) reagieren. Beispielsweise bildeten sich Azopropan (5a) (100%), Azo-n-butan (5b) (54%) und Azocyclohexan (5c) (80%).



Ein intramolekularer Reaktionsverlauf über die N-Chlorverbindung (2) und über die cyclische Verbindung (3) wird durch einen Kreuzungsversuch wahrscheinlich gemacht: Setzte man eine Mischung von Schwefelsäure-dipropylamid [1] und Schwefelsäure-di-n-butylamid ein, so bildeten sich nur Azo-n-propan (5a) und Azo-n-butan (5b), nicht jedoch die gemischte Azoverbindung $\text{C}_3\text{H}_7\text{-N=N-C}_4\text{H}_9$. Für das intermediäre Auftreten von N,N'-Dialkylhydrazinen (4) spricht die Isolierung von Di-n-propylhydrazin (50% Ausbeute) beim Arbeiten mit einem Unterschub von Hypochlorit (Fp des Dihydrochlorids: 172 °C).

Die Verbindungen (5a) und (5b) wurden gaschromatographisch mit Produkten identifiziert, die aus Dialkylhydrazinen durch Hypochlorit-Oxydation hergestellt wurden; (5c), Fp = 33 °C, wurde durch Vergleich des IR-Spektrums mit einem nach [2] dargestellten Produkt identifiziert. Die Azoverbindungen (5a)–(5c) wurden außerdem durch Säure in Alkylhydrazonen umgelagert [3] und diese zu Carbonylverbindung und Alkylhydrazin gespalten. Die bisher nur unbefriedigend gelöste Identifizierung der Alkylhydrazine gelang durch Umsetzung mit Kaliumcyanat [4] und Fällung der gebildeten 2-Alkyl-semicarbazide mit p-Nitrobenzaldehyd.

Eingegangen am 8. März 1965 [Z 931]

[1] R. Sowada, J. prakt. Chem. 20, 318 (1963).

[2] H. H. Harkins u. H. L. Lochte, J. Amer. chem. Soc. 46, 450 (1924).

[3] E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 795 (1896).

[4] G. Geyer u. H. Hayes, J. org. Chemistry 14, 813 (1949).

Synthese von 2,5-Dibrom-1,2,4-triazol durch Bromierung von 1,2,4-Triazol [1]

Von Doz. Dr. C.-F. Kröger und Dipl.-Chem. H. Frank

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

Mit Ausnahme der Hydroxymethylierung mit Formalin [2] ist keine elektrophile C-Substitution am 1,2,4-Triazol bekannt [3]. Auch die direkte Halogenierung von 1,2,4-Triazolen galt bisher als unmöglich [4].

Wir fanden, daß sich 1,2,4-Triazol analog dem 1,2,3-Triazol [5] schon in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur bromieren läßt, wobei auch mit nur einem Äquivalent Brom gleich das Dibrom-Derivat entsteht. Die Ausbeute mit zwei Äquivalenten Brom beträgt 24–29 %. Der stark acidifizierende Effekt der Bromatome äußert sich in einem pK_a -Wert von 5,23 für 3,5-Dibrom-1,2,4-triazol gegenüber 10,26 für 1,2,4-Triazol.

1,2,4-Triazol (1,4 g; 0,02 Mol) wird in 10 ml Wasser gelöst und langsam mit 3,2 g (0,02 Mol) Brom versetzt. Zunächst bilden sich Kristalle, dann fällt ein Öl an, aus dem sich nach 5–6 Std. wieder Kristalle abscheiden. Man saugt ab und versetzt das Filtrat erneut mit 0,02 Mol Brom; nach 2 Tagen lassen sich weitere Kristalle des gleichen Produkts isolieren. Gesamtausbeute: 1,1 g (24 %). Erwärmt man das Gemisch von Anfang an einen Tag oder länger auf dem Wasserbad, so beträgt die Ausbeute 29 %; aus Chloroform umkristallisiert, farblose Nadeln, Fp = 211–212 °C.

Eingegangen am 18. März 1965 [Z 934]

[1] VIII. Mitteilung über 1,2,4-Triazole. – VII. Mitteilung: E. Tenor u. C.-F. Kröger, Chem. Ber. 97, 1373 (1964).

[2] R. G. Jones u. C. Ainsworth, J. Amer. chem. Soc. 77, 1538 (1955).

[3] Vgl. J. H. Boyer in R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1961, Bd. 7, S. 446; A. Albert: Chemie der Heterocyclen. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 138, 163.

[4] Vgl. A. Étienne in V. Grignard: Traité de Chimie Organique. Masson, Paris 1953, Bd. 21, S. 896.

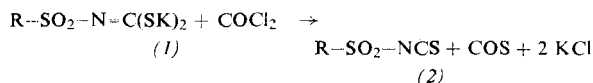
[5] R. Hüttel u. A. Gebhardt, Liebigs Ann. Chem. 558, 43 (1947).

Sulfonylisothiocyanate [*]

Von Dr. K. Dickoré und Dr. E. Kühle

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Wir fanden, daß man Sulfonylisothiocyanate (2) [1–3] in guter Ausbeute erhält, wenn man Salze der Sulfonyliminodithiokohlensäure (1) [4] bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 mit Phosgen umsetzt.



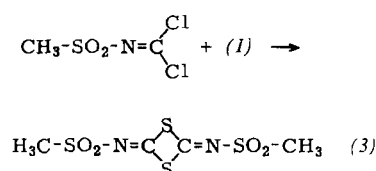
(2), R	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}	Ausb. [%]
(a), CH ₃	104/18	1,5449	66
(b), C ₄ H ₉	72/0,2	1,5171	85
(c), Cyclohexyl	92/0,2	1,5489	60
(d), C ₆ H ₅ CH ₂	120/0,5		64
	Fp = 38 °C		
(e), C ₆ H ₅	100/0,3	1,6012	75
(f), o-CH ₃ C ₆ H ₄	114/0,15	1,6010	84
(g), p-CH ₃ C ₆ H ₄	109/0,4	1,5938	88
(h), o-ClC ₆ H ₄	127/0,4	1,6168	73
(i), m-ClC ₆ H ₄	90/0,01	1,6132	66
(j), p-ClC ₆ H ₄	105/0,6	1,6173	65
(k), m,p-Cl ₂ C ₆ H ₃	102/0,01		70
	Fp = 33 °C		
(l), α-Thienyl	93/0,02	1,6139	63
(m), p-CH ₃ CONH-C ₆ H ₄	Fp = 130–132 °C		67

Die exotherm verlaufende Reaktion wird mit Suspensionen der wasserfreien Salze (1) in inerten Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff) unter Kühlung durchgeführt. Die Reinigung von (2) gelingt nach Absaugen des Kaliumchlorids und Verdampfen des Lösungsmittels im allgemeinen durch Destillation.

Statt Phosgen können 2 Mol Chlorameisensäureester (hierbei entstehen neben (2) Thiopyrokohlensäureester), Phosphor-pentachlorid oder weniger vorteilhaft auch Thionylchlorid und Sulfurylchlorid verwendet werden.

Die Sulfonylisothiocyanate sind sehr reaktionsfähige Acylierungsmittel. Sie reagieren bei Raumtemperatur glatt mit NH-, alkoholischen OH- oder SH-Gruppen. Phenolische OH-Gruppen bedürfen längerer Reaktionszeiten oder der Katalyse durch tert. Amine.

Einige Sulfonylisothiocyanate neigen beim Stehen zur Dimerisierung, so (2a), (2j) und besonders (2i). Die Struktur (3) der Dimeren ergibt sich aus ihrer Bildung aus Sulfonyl-isocyaniddichloriden [5] und (1):



Verbindungen der Art (3) dissoziieren beim Erhitzen über den Schmelzpunkt vollständig zu (2).

Eingegangen am 29. Januar und 19. März 1965 [Z 938]

[*] DAS 1183492 (28. Mai 1963), Farbenfabriken Bayer, Erf.: K. Dickoré u. E. Kühle.

[1] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).

[2] W. Gauß, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., unveröffentlichte Versuche (1953).

[3] W. Hägele, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963, S. 18.

[4] R. Gompper u. W. Hägele, Angew. Chem. 74, 753 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 553 (1962).

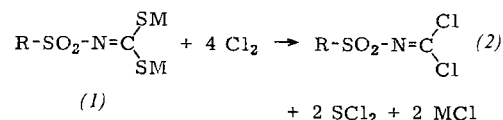
[5] B. Anders u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 430 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Nr. 5 (1965).

Sulfonyl-isocyaniddichloride und -carbodiimide [1]

Von Dr. B. Anders und Dr. E. Kühle

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Sulfonylisocyaniddichloride (2) erhält man mit sehr guten Ausbeuten bei der Chlorierung von Salzen der Sulfonylimino-dithiokohlensäure (1), M = K.

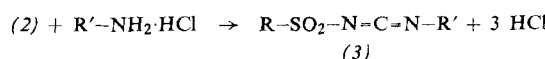


(2), R	Fp [°C]	Ausb. (nach Umkristallisation) [%]
CH ₃	76–78	73
p-ClC ₆ H ₄	75–77	52
p-CH ₃ C ₆ H ₄	80–85	89

Das Salz wird in einem gegen Chlor beständigen Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, aufgeschwemmt, bei Raumtemperatur unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Chlor umgesetzt und anschließend vom Kaliumchlorid abfiltriert. Die Sulfonylisocyaniddichloride verbleiben als kristalline oder ölige Rückstände beim Einengen des Lösungsmittels und können aus Kohlenwasserstoffen umkristallisiert werden.

Sulfonylisocyaniddichloride zeigen im IR-Spektrum eine $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1650 cm^{-1} (Alkyl- und Aryl-isocyaniddichloride: 1600 bis 1610 cm^{-1}). Durch die Anwesenheit der Sulfonylgruppe sind die Verbindungen wesentlich reaktionsfähiger als Isocyaniddichloride [2].

Die kürzlich beschriebenen [3] Sulfonylcarbodiimide (3) erhält man in sehr guten Ausbeuten (oft 95–100%) beim Erwärmen von Sulfonylisocyaniddichloriden (2) mit Hydrochloriden von primären Aminen in inerten Lösungsmitteln (z. B. Toluol) auf 100 – 140 °C. Die Sulfonylcarbodiimide fallen



in kristalliner oder ölig-Form an. Sie sind häufig gut haltbar, neigen zum Teil jedoch zur Polymerisation. Die Addition von Wasser unter Bildung von Sulfonylharnstoffen verläuft ohne Zusatz von Säuren sehr schnell. So wird z. B. N-Cyclohexyl-N-tosylcarbodiimid in einer 30% Wasser enthaltenden Dioxanlösung bei Raumtemperatur bereits in ca. 4 min zu 50% in den entsprechenden Harnstoff umgewandelt.

Eingegangen am 29. Januar und 19. März 1965 [Z 940]

[1] Deutsche Patent-Anmeldungen F 41 515 IVb/12o (11. Dez. 1963) u. F 43 707 IVc/12o (8. Aug. 1964), Farbenfabriken Bayer, Erf.: B. Anders u. E. Kühle.

[2] E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

[3] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 76, 781 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 639 (1964).