

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

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]	Amino- säure	Hemmung [%] des Aminosäure-Einbaus in ein Polypeptid bei einer Neutronen-Dosis von			
		1,8 $\times 10^{13}$ n	3,6 $\times 10^{13}$ n	7,2 $\times 10^{13}$ n	16,2 $\times 10^{13}$ 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 Bestrahen 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).

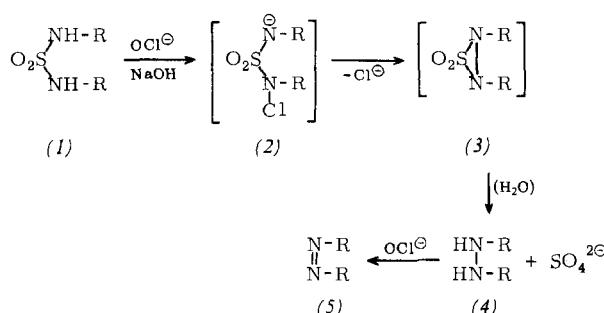
[2] M. W. Nirenberg u. J. H. Matthaei, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1588 (1961).

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: Setzt man eine Mischung von Schwefelsäure-dipropylamid [1] und Schwefelsäure-di-n-butylamid ein, so bildeten sich nur Azo-n-propaan (5a) und Azo-n-butan (5b), nicht jedoch die gemischte Azoverbindung $\text{C}_3\text{H}_7-\text{N}=\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9$. Für das intermediäre Auftreten von N,N'-Dialkylhydrazinen (4) spricht die Isolierung von Di-n-propylhydrazin (50% Ausbeute) beim Arbeiten mit einem Unterschluß 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 Alkylhydrazone 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. Gever 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. Etienne 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.