

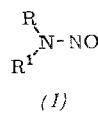
Die Einwirkung von UV-Strahlung und von cancerogenen Nitrosaminen auf Nucleinsäure-Bestandteile [1]

E. Fahr, R. Kleber und E. Boebinger, Würzburg

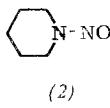
Nitrosamine können cancerogen wirken [2]. Als Ursache ist eine Umwandlung in Diazoalkane diskutiert worden [3]. Dafür spricht, daß Di-tert.-butyl-nitrosamin und Diphenyl-nitrosamin, die keine Diazoalkane geben können, keine cancerogenen Wirkungen zeigen.

Die relativ hohe Reaktionsfähigkeit der N-NO-Gruppierung in den Nitrosaminen läßt vermuten, daß diese im Organismus auch direkt chemische Reaktionen auslösen können. Wir konnten zeigen, daß Dimethyl-nitrosamin in wäßriger Lösung (pH = 4,2 und 3,0, 30°C, Nitrosamin:Pyrimidin = 200:1) mit Cytosin, Cytidin und Cytidylsäure nicht aber mit Adenosin und Guanosin reagiert. Die Reaktion verläuft hinsichtlich der Abnahme der Pyrimidin-Verbindung nach 1. Ordnung. Halbwertszeiten bei pH = 4,2: Cytosin 13 300, Cytidin 18 800, Cytidylsäure 6800 min. Die naheliegende Annahme, daß es sich bei der Reaktion um eine Desaminierung handelt, trifft nicht zu, da die zu erwartenden Produkte Uridin und Uridylsäure nicht nachgewiesen werden konnten.

Die als Modellversuche ausgeführten Umsetzungen von Harnstoff und Cytidin mit den Nitrosaminen (1a) bis (1e) und (2) ergaben, daß die cancerogenen Nitrosamine (1a), (1b) und (2) mit Harnstoff und Cytidin reagieren. Dagegen



a: $R = R^1 = \text{CH}_3$ d: $R = \text{CH}_3; R^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$
 b: $R = R^1 = \text{C}_2\text{H}_5$ e: $R = R^1 = (\text{p})\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$
 c: $R = \text{CH}_3; R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$



bleibt die Reaktion bei den nicht-cancerogenen Nitrosaminen (*1c*) bis (*1e*) aus. Diese Befunde zeigen, daß es zur Deutung der unterschiedlichen Wirkung der Nitrosamine nicht der Diazoalkan-Theorie bedarf.

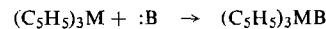
- [1] Der Teil des Referates, der sich mit der Einwirkung von UV-Strahlung auf Nucleinsäure-Bestandteile befaßt, wurde bereits publiziert: Naturwissenschaften 52, 513 (1965).
 - [2] H. Druckrey, R. Preussmann, G. Blum, S. Ivankovic u. J. Afkham, Naturwissenschaften 50, 100 (1963).
 - [3] D. F. Heath, Nature (London) 192, 170 (1961); P. N. Magee u. E. Farber, Biochem. J. 83, 114 (1962); H. Druckrey, R. Preussmann, D. Schmähl u. M. Müller, Naturwissenschaften 48, 134 (1961).

Zur Elektronenstruktur von Metall-tricyclopentadienyl-Komplexen

R. D. Fischer, München

Die Bindungsverhältnisse in Lanthaniden- und Actiniden-Komplexen mit drei äquivalenten, zentrisch gebundenen C_5H_5 -Liganden wurden mit Hilfe eines einfachen LCAO-MO-Verfahrens untersucht. Bereits das qualitative Einelektronenbild läßt erkennen, daß jeder Komplex $(C_5H_5)_3M$ über eine unbesetzte, nichtbindende Molekülbahn verfügt, die sich rotationssymmetrisch längs der Molekülachse erstreckt.

Damit läßt sich vor allem der unerwartet starke Lewisäuren-Charakter nahezu aller Tricyclopentadienyl-Lanthaniden-Komplexe und die leichte Bildung vieler überraschend stabiler Anlagerungsprodukte [1] verstehen:



Eine befriedigende Erklärung finden auch das unerwartet niedrige magnetische Moment sowie das relativ hohe Dipolmoment der Verbindung $(C_5H_5)_3U$ [2]. Ferner ermöglicht die MO-Betrachtung das Verständnis der $U \cdots BH_4$ -Verknüpfung in der Verbindung $(C_5H_5)_3UBiH_4$ [2] sowie der für Yb(III)-Komplexe ungewöhnlichen grünen Farbe von $(C_5H_5)_3Yb$.

- [1] E. O. Fischer u. H. Fischer, *Angew. Chem.* 77, 261 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 246 (1965).

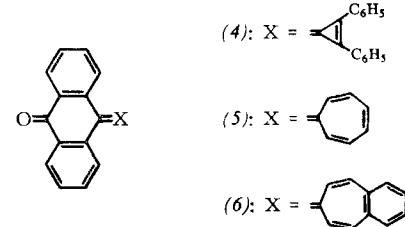
[2] Y. Hristidu, *Dissertation, Universität München* 1962.

Cyclopropenylum- und Tropylium-Systeme

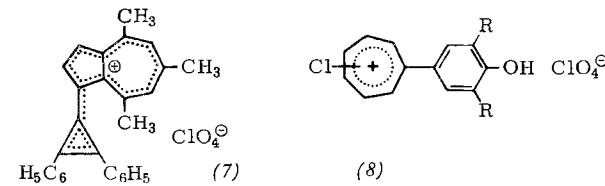
B. Föhlisch, P. Bürgle und D. Krockenberger, Stuttgart

Die stark polarisierten Ketone Diphenylcyclopropen, Tropon und 4,5-Benzotropon setzen sich mit Phosgen schon bei 0–20°C praktisch quantitativ zu 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen (1), 7,7-Dichlorcyclohepta-1,3,5-trien (2) bzw. 7,7-Dichlor-3,4-benzocyclohepta-1,3,5-trien (3) um. NMR-Untersuchungen zeigen, daß (2) und (3) in flüssigem SO_2 zu Chlortropyliumchlorid bzw. 1-Chlor-4,5-benzotropyliumchlorid ionisieren. Mit SbCl_5 entstehen aus (1)–(3) die Hexachloroantimonate.

Aus (1) erhält man mit Phenolen Hydroxyaryl-cyclopropeniumsalze [1]. Das aus Anthron und (1) entstehende Cyclopropeniumsalz lässt sich mit Triäthylamin zum Methylen-cyclopropen-Derivat (4) deprotonieren. Die Umsetzung von Diphenylcyclopropenylium-perchlorat mit Anthron in Eisessig/Pyridin führt nicht, wie früher angenommen [2], zu (4), sondern zum 10-(2,3-Diphenylallyliden)-anthron.



4,6,8-Trimethylazulen wird von (1) ebenfalls elektrophil substituiert; das isolierbare Perchlorat (7) reagiert mit Äthanol in Gegenwart von Basen zu 1-(1-Äthoxy-2,3-diphenyl-cyclopropenyl)-4,6,8-trimethylazulen.



Aus (2) und (3) erhält man mit Anthron die (4) entsprechenden Heptafulven-Derivate (5) bzw. (6). Mit Phenol, 2,6-Dimethyl- und 2,6-Diäthylphenol reagiert (2) hingegen in mäßigen Ausbeuten zu α -Chlor-(ρ -hydroxyphenyl)-tropyliumsalzen (8). Der Vergleich der $\nu_{C=O}$ -Frequenzen und der Dipolmomente von (4)–(6) [(4): 1630 cm^{-1} , 9,4 D; (5): 1655 cm^{-1} , 3,8 D; (6): 1655 cm^{-1} , 3,7 D] zeigt, daß das Methylenyclopropen-System verglichen mit dem Heptafulven-System der stärkere Donator ist.

- [1] B. Föhlisch u. P. Bürgle, Tetrahedron Letters 1965, 2661.
 [2] B. Föhlisch u. P. Bürgle, Angew. Chem. 76, 784 (1964);
 Angew. Chem. internat. Edit. 3, 699 (1964).