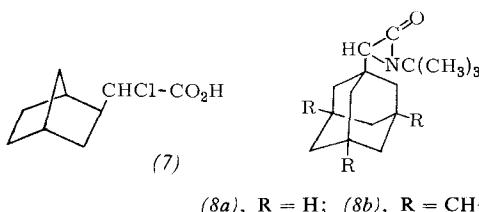


säuren mit (2) und Schwefelsäure erhält man 1-Carboxy-methyl-3-adamantan-chloressigsäuren.

Die Umsetzung von Norbornen mit (2) liefert 2-exo-Norbornan-chloressigsäure (7) ($F_p = 46\text{--}50^\circ\text{C}$) mit 66 % Ausbeute.



In wäßriger Natronlauge tauschen 1-Adamantan-chloressigsäuren schon bei 90°C das Chloratom schnell gegen Hydroxyl aus. Vermutlich wird dabei eine α -Lacton-Zwischenstufe durchlaufen, weil die Verseifungsgeschwindigkeit von der Hydroxidionen-Konzentration unabhängig ist. Ebenso wie *N*-tert.-Butyl- α -bromcarbonsäureamide^[2] gehen *N*-tert.-Butylamide von (3) bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butylat in die stabilen α -Lactame (8a) ($F_p = 58\text{--}59^\circ\text{C}$) und (8b) ($F_p = 85\text{--}86^\circ\text{C}$) über. Im IR-Spektrum (KBr-Pressling) erscheinen die für Aziridone charakteristischen Absorptionsmaxima der Carbonylgruppen bei 1820 cm^{-1} .

Darstellung von 3,5,7-Trimethyl-1-adaman-tan-chloressigsäure: Eine Mischung von 30 g 1-Brom-3,5,7-trimethyladamantan und 90 g Trichloräthylen wird bei $103\text{--}106^\circ\text{C}$ im Verlauf von 4 Std. unter Rühren in 240 ml 90-proz. Schwefelsäure getropft. Man röhrt weitere 2 Std. bei der angegebenen Temperatur, läßt abkühlen und hydrolysiert mit gemahlenem Eis. Das abgeschiedene Produkt läßt sich durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Schütteln mit Äther von der neutralen Fraktion befreien. Aus der alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 29,5 g der Carbonsäure ($F_p = 173\text{--}175^\circ\text{C}$) aus. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei $175\text{--}176^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 29. August 1967 [Z 595]

[*] Dr. K. Bott
Forschungslaboratorium, Chemische Werke Hüls AG.
437 Marl

[1] K. Bott u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 932 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 870 (1966); K. Bott, Chem. Ber. 100, 978 (1967).

[2] J. C. Sheehan u. J. H. Beeson, J. Amer. chem. Soc. 89, 362 (1967).

schwefel^[5], S₁₂, wenn auch nur mit einer „Ausbeute“ von ca. 0,1 %. Der als Ausgangsmaterial verwendete Schwefel war frei von S₁₂, ebenso wie der beim Kettenaufbau durch Zersetzung von Thiosulfat mit Säure gebildete S₆ und S₈^[6]. Langsames Abkühlen der Schmelzen (im Verlauf von 10 Stunden) führt dagegen zu reinem S₈. Dieser Befund beweist, daß in Schwefelschmelzen neben S₈ zumindest auch S₁₂-Ringe im Gleichgewicht vorliegen, von denen sicher nur ein geringer Teil beim Abkühlen den Übergang in die thermodynamisch allein beständigen S₈-Ringe überlebt. Er legt aber auch die Annahme nahe, daß daneben noch andere, bis jetzt nicht isolierte Ringe S_x ($x < 12$ und vor allem $x > 12$ – vielleicht sogar $x \gg 12$?) im Gleichgewicht der Schmelze vorliegen, wie dies von Krebs^[7] schon früher vermutet wurde. Wie weit der bereits kurz oberhalb des Schmelzpunktes nachgewiesene S₁₂-Gehalt auch für den Abfall des „idealen“ Schwefelschmelzpunktes zum „natürlichen“ verantwortlich ist, ist noch offen.

Versuchsbeispiel: 20 g Schwefel werden 10 min auf ca. 200°C erhitzt, nach Abkühlen des Gefäßes mit Leitungswasser möglichst fein zerteilt und 12 Stunden lang bei Raumtemperatur mit 100 ml reinem CS₂ gerührt. Die vom ungelösten Polymeren abfiltrierte klare gelbe Lösung wird im Vakuum auf 20 ml eingeengt und dann 12 Std. auf -30°C gekühlt. Die Mutterlauge wird vom ausgefallenen Schwefel dekantiert, und dieser unter vorsichtigem Schütteln tropfenweise mit soviel reinem CS₂ (ca. 10 ml) versetzt, bis der gesamte gelbe S₈ gelöst ist und nur noch die charakteristischen vierseitigen Kristallplättchen von S₁₂ zurückbleiben. Nach Abheben der Lösung wird mit 1 ml CS₂ gewaschen und die verbleibende Kristallsuspension schließlich auf Filterpapier getrocknet. Es werden so ca. 20 mg S₁₂ vom $F_p = 140\text{--}142^\circ\text{C}$ (nach Umkristallisieren aus Benzol $146\text{--}148^\circ\text{C}$) isoliert (ca. 0,1 % „Ausbeute“).

Eingegangen am 2. August 1967 [Z 610]

[*] Prof. Dr. Max Schmidt und Dipl.-Chem. H.-D. Block
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] J. A. Pulus u. C. H. Massen in B. Meyer: Elemental Sulfur. Wiley, New York 1965, S. 109–123.
- [2] R. Powell u. H. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 65, 648 (1943).
- [3] G. Gee, Trans. Faraday Soc. 48, 515 (1952).
- [4] A. V. Tobolsky u. A. Eisenberg, J. Amer. chem. Soc. 81, 780 (1959).
- [5] M. Schmidt u. E. Wilhelm, Angew. Chem. 78, 1020 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 964 (1966).
- [6] M. Schmidt u. D. Block, unveröffentlicht.
- [7] H. Krebs in: Silicium, Schwefel, Phosphate. Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der IUPAC. Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 113.

Auftreten von Cyclododecaschwefel in Schwefelschmelzen

Von Max Schmidt und H.-D. Block [*]

Die physikalischen Eigenschaften des flüssigen Schwefels sind seit langem intensiv untersucht worden^[1], aber erst die theoretischen Ansätze von Powell und Eyring^[2], Gee^[3] und besonders von Tobolsky und Eisenberg^[4] ermöglichen eine befriedigende Deutung des ungewöhnlichen Verhaltens im gesamten flüssigen Zustandsbereich. Grundlage der derzeit anerkannten Theorie ist die Annahme von temperaturabhängigen Gleichgewichten zwischen Cyclooctaschwefel und Catenaocataschwefel als „Monomere“ sowie Poly-Catenaocataschwefel als „Polymeres“.

Wir berichten über Experimente, die diese Grundlage in Frage stellen und zumindest eine Verfeinerung, wenn nicht gar Änderung der theoretischen Deutung erforderlich machen. Die Aufarbeitung von Schwefel, der bei 120°C , 140°C , 165°C , 190°C , 220°C , 290°C , 340°C , 350°C und 370°C geschmolzen und dann durch Kühlung mit Luft, kaltem Wasser oder flüssiger Luft rasch in den festen Zustand überführt wurde, liefert in jedem Fall reproduzierbar kristallinen Cyclododeca-

Durch Aceton sensibilisierte Photodimerisierung von Uracil

Von C. H. Krauch, D. M. Krämer, P. Chandra, P. Mildner, H. Feller und A. Wacker [*]

Bestrahlt man eine 10^{-3} M Lösung von Uracil in Aceton/Wasser (1:3) mit Licht der Wellenlänge 315 nm ($1 \times 10^6\text{ erg/mm}^2$), so entstehen mit quantitativer Ausbeute vier Produkte, von denen wir eines als das syn-Kopf-Kopf-Dimere des Uracils nach seinem R_f -Wert^[1] identifiziert haben. Bei Acetonkonzentrationen über 50 % lagert Uracil bei Bestrahlung zu etwa 5 % auch Aceton an. Diese photosensibilisierte Dimerisierung des Uracils dürfte für molekulärbiologische Untersuchungen vorteilhafter sein als die strahlenchemische Dimerisierung mit UV-Licht^[2], bei der Uracil auch Wasser an die 5,6-Doppelbindung anlagert^[3]. Bestrahlt man Cytosin in wäßrigem Aceton, so findet man eine Veränderung des Moleküls (u.a. durch Anlagerung von Aceton) erst bei Strahlendosen, bei denen Uracil bereits weitgehend umgesetzt worden ist. Adenin und Guanin werden nicht angegriffen. Über die

durch Aceton sensibilisierte Photodimerisierung des Thymins wurde bereits berichtet [4].

Die Auswirkung der Reaktion auf die Matrizenaktivität von Nucleinsäuren zeigen folgende Beobachtungen: Bestrahlst man Poly-A, Poly-C und Poly-U^[5] (1 mg/ml) in 23-proz. Aceton mit 3×10^5 erg/mm² der Wellenlänge 315 nm (Gittermonochromator, Bausch & Lomb, Rochester (USA), Quecksilber-Hochdruckbrenner HBO 200, Osram), so sinkt die Extinktion bei λ_{max} bei Poly-A um 1 %, bei Poly-C um 6 % und bei Poly-U um 61 %. Bei der zellfreien Proteinsynthese (die Reaktionsmischung enthielt in Anlehnung an Nirenberg und Matthaei^[6] 80 µg/ml Poly-U oder 120 µg/ml Poly-A oder Poly-C; spezifische Aktivität der [¹⁴C]-Aminosäuren: 3,6 mC/mmol) wirkt sich die Bestrahlung nur beim Poly-U-abhängigen Phenylalanin-Einbau aus, der zu mehr als 80 % gehemmt ist. Verwendet man die Homopolymeride als Matrize für die Synthese von RNS mit einer Polymerase aus *Micrococcus lysodeikticus*^[7], so beobachtet man ebenfalls nur beim Poly-U-abhängigen Einbau von AMP eine Hemmung von etwa 40 %. Demnach bietet die durch Aceton sensibilisierte Photodimerisierung des Uracils eine weitere schonende Möglichkeit zur spezifischen strahlenchemischen Veränderung der Nucleinsäuren.

Eingegangen am 17. Juli und 14. August 1967 [Z 611]

[*] Dr. C. H. Krauch

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34–36

Dr. D. M. Krämer, Dr. P. Chandra, Prof. Dr. P. Mildner,
Frau H. Feller und Prof. Dr. A. Wacker
Institut für Therapeutische Biochemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Ludwig-Rehn-Straße 14

[1] E. Fahr, G. Fürst, G. Dörhöfer u. H. Hoppe, Angew. Chem. 79, 235 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 250 (1967).

[2] A. Wacker, L. Träger u. D. Weinblum, Angew. Chem. 73, 65 (1961).

[3] R. L. Sinsheimer u. R. Hastings, Science 110, 525 (1949).

[4] I. von Wilucki, H. Matthäus u. C. H. Krauch, Photochem. Photobiol. 6, 497 (1967).

[5] Poly-A = Polyadenylsäure; Poly-C = Polycytidylsäure;
Poly-U = Polyuridylsäure.

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

[7] C. F. Fox, W. S. Robinson, R. Haselkorn u. S. B. Weiss, J. biol. Chemistry 239, 186 (1964). – Reaktionsgemisch (0,3 ml, pH = 7,5): 0,1 M Tris, 0,4 mM [³H]-CTP, [³H]-UTP oder [³H]-ATP, spezifische Aktivität 5,5 bis 10 mC/mmol, 20 µg Poly-A, Poly-C oder Poly-U, 6 Enzymeinheiten Polymerase aus *Micrococcus lysodeikticus* (Miles Chemical Co.) und optimale Konzentrationen von MnCl₂.

Synthese eines Catenans nach dem halbstatischen Prinzip [**]

Von A. Lüttringhaus und G. Isele [*]

Die Cyclisierung des Dinitrils (1)^[1] nach Ziegler^[2] liefert die Isomeren (2) und (3), an Kieselgel chromatographisch trennbare, viskose Öle mit völlig gleichen IR- und NMR-Spektren. Da (2) und (3) auch gleiche Massenspektren (gleiches Molekül-Ion und gleichartige Fragmentierung) liefern, sind sie Konformere oder – spezieller bezeichnet – topologische Isomere^[3], die sich lediglich dadurch unterscheiden, daß die Makrocyclen bei (2) intraanular, bei (3) dagegen extraanular am N-Atom verknüpft sind.

Die Gesamtausbeute bei der Cyclisierung betrug 57 %. Hier von bestanden 5–8 % aus (2), 92–95 % aus (3). Den Beweis, daß nur (2) eine Prä-Catenaverbindung ist, erbrachte die Spaltung der N-Phenyl-Bindung über das o-Chinon nach dem Verbild von Schill^[4]. Sie zerlegte (3) in die Verbindungen (4) und (5), während sie (2) in die Catena-Verbindung (6) verwandelte. (6) erwies sich dünnenschichtchromatographisch als einheitlich; das IR-Spektrum enthält die erwarteten CO-Frequenzen bei 1780 (phenolische Acetylgruppen), 1720 (Ketogruppe) und 1650 cm⁻¹ (N-Acetyl).

Das Massenspektrum von (6) ist völlig analog demjenigen der von Schill^[4] durch „gezielte“ Synthese dargestellten Catena-Verbindung (7), die das um zweimal 5 CH₂-Gruppen im Heterocyclohexalin-Homologe von (6) ist; ihr Massenspektrum wurde von Vetter und Schill^[5] analysiert. – Das Massenspektrum von (6) zeigt das Molekül-Ion bei m/e = 1161. Mit steigender Intensität folgen die der stufenweisen Abspaltung von drei Molekülen Keten aus den drei O-Acetylgruppen entsprechenden Fragmente bei m/e = 1119, 1077 und 1035 (Basisspitze). Im Bereich von m/e = 600 bis 990 ist das Massenspektrum leer, unterhalb von m/e = 600 erscheinen die Fragmente der getrennten Ringe, wie für ein Catenan dieses Strukturtyps zu erwarten^[5]. Mit dem massenspektrometrischen Beweis ist die Catena-Struktur von (6) gesichert. Durch diese Synthese von (6) ist erstmalig sicher nachgewiesen worden, daß Catena-Synthesen auch auf einem (im Vergleich zum streng „gezielten“ Schillschen Prinzip^[4] mit intermediärer doppelter Fesselung der beiden Makrocyclen einfacheren) vorwiegend „statistischen“ Weg möglich sind, sofern die sterischen Voraussetzungen günstig gewählt werden. Zudem deuten unsere bisherigen Versuche darauf, daß sich das Mengenverhältnis der Konformeren (2) und (3) durch thermische Äquilibrierung der Konformeren von (1) vor der Cyclisierung zugunsten von (2) verschieben läßt, die Ausbeute an (6) also noch zu steigern ist.

