

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.

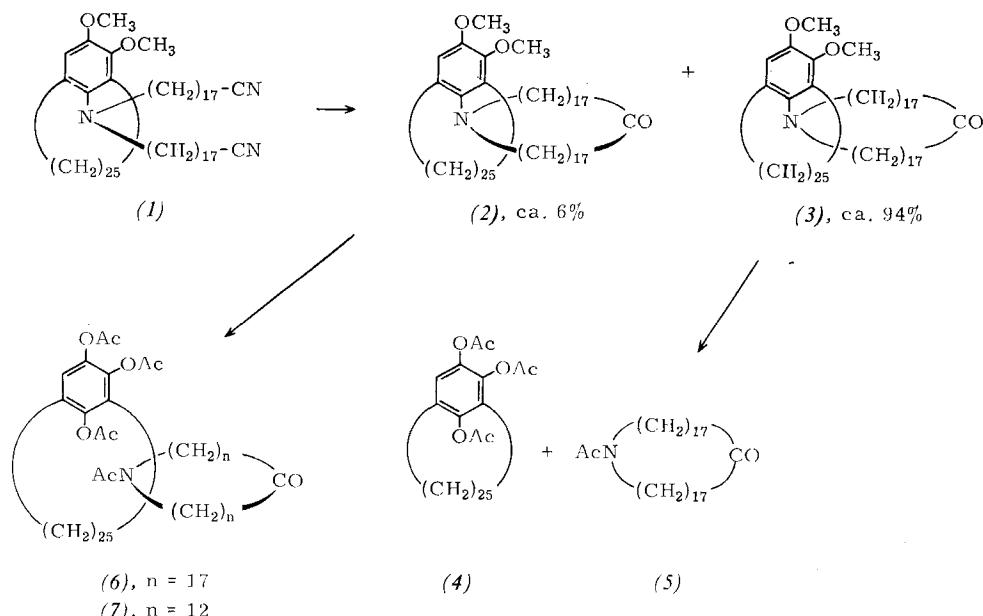
Synthese eines Catenans nach dem halbstatischen Prinzip [**]

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.



Cyclisierung von (1) zu (2) und (3):

Vor der Cyclisierung wird das Nitril in Dioxan unter Stickstoff 200 Std. auf 100 °C erhitzt.

5,2 g des Dinitrils (1) in 250 ml wasserfreiem Äther lässt man unter Röhren innerhalb 60 Std. zu einer siedenden Lösung von Na-Methylanilin in Äther (0,66 M Lösung) tropfen. Nach weiteren 5 Std. wird Wasser zugegeben und die Ätherphase abgetrennt. Äther, Methylanilin und Äthylbenzol werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Propionsäure gelöst, die Lösung mit 100 ml 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wird unter Stickstoff 9 Std. unter Rückfluss gekocht. Danach wird Wasser zugegeben und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit Wasser und Na-Bicarbonat-Lösung gewaschen und mit Na-Sulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand in 250 ml Aceton gelöst. 10 ml Dimethylsulfat und 20 g Pottasche werden zugegeben und die Mischung 5 Std. unter Röhren, Stickstoff und Rückfluss gekocht. Überschüssiges Dimethylsulfat wird hydrolysiert. Das Cyclisierungsprodukt wird ausgeäthert. Die Ätherlösung wird mit Wasser gewaschen, mit Na-Sulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Benzol an einer kurzen Säule mit neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhält 3,2 g Eluat. Die Trennung von (2) und (3) gelingt durch wiederholte Chromatographie an einer SiO₂-Säule (55 cm Länge, 4 cm Durchmesser) mit Benzol.

Spaltung von (2) und (3) zu (4), (5) und (6):

500 mg (3) werden mit 50 ml HBr-gesättigtem Eisessig, 20 ml Propionsäure und 10 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und unter Stickstoff 12 Std. gekocht. Nach Wasserzugeabe wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen und eingedampft. Die weitere Arbeitsweise deckt sich mit der von Schill^[4] beschriebenen. Als Reaktionsprodukte erhält man (4) und (5).

Auf gleiche Weise werden 90 mg (2) verarbeitet. Das Produkt wird durch Chromatographie an SiO₂ mit Essigester/Benzol (7:3) gereinigt. Man erhält 60 mg des Catenans (6) als farbloses Öl.

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 612]

[*] Prof. Dr. A. Lüttringhaus und Dipl.-Chem. G. Isele
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Achenbach, Freiburg/Brsg., danken wir herzlich für die Ausführung und Hilfe bei der Diskussion der Massenspektren, dem Fonds der chemischen Industrie und den Farbenfabriken Bayer AG. für Unterstützung unseres Laboratoriums.

[1] Darstellung: G. Isele, Diplomarbeit, Universität Freiburg/Brsg., 1965.

[2] K. Ziegler, H. Eberle u. H. Ohlinger, Liebigs Ann. Chem. 504, 94 (1933).

[3] H. L. Frisch u. E. Wasserman, J. Amer. chem. Soc. 82, 4433 (1960); 83, 3789 (1961).

[4] G. Schill u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 76, 567 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 546 (1964). G. Schill, Chem. Ber. 100, 2021 (1967).

[5] W. Vetter u. G. Schill, Tetrahedron 23, 2079 (1967).

Lineare Beziehung zwischen chemischer Verschiebung der ³¹P-Resonanz und Hammett-Konstanten^[1]

Von A. Schmidpeter und H. Brecht[*]

Die Interpretation von Substituenteneinflüssen auf die chemische Verschiebung der ³¹P-Resonanz des tetrakovalenten Phosphors ist noch immer unsicher. Wir untersuchen daher mögliche Zusammenhänge zwischen der Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ und Größen, die einen bekannten Effekt der Substituenten charakterisieren. Bei einigen Reihen von Phosphin-Deri-

vaten fanden wir für $\delta^{31}\text{P}$ dieselbe Reihenfolge wie für die Hammett-Konstanten $\sigma_{\text{para}}^{[3]}$ der Substituenten, und zwar nimmt die Abschirmung mit steigender Elektronendonor-Qualität des Substituenten zu.

Trägt man die für alle verfügbaren Diphenylphosphinyl-Derivate (1) gemessenen Verschiebungen gegen σ_X auf, so wird eine lineare Beziehung erkennbar (Abb. 1). Gleiches gilt bei den Tetraphenyl-imidodiphosphinyl-Derivaten (3), die sich formal von (1) durch den Austausch von O durch N^{+/2} herleiten.

Näherungsweise gilt für (1) und (3) gemeinsam die Beziehung

$$\delta_{(1),(3)} \text{ (ppm)} = -39,4 - 23,8 \sigma_X$$

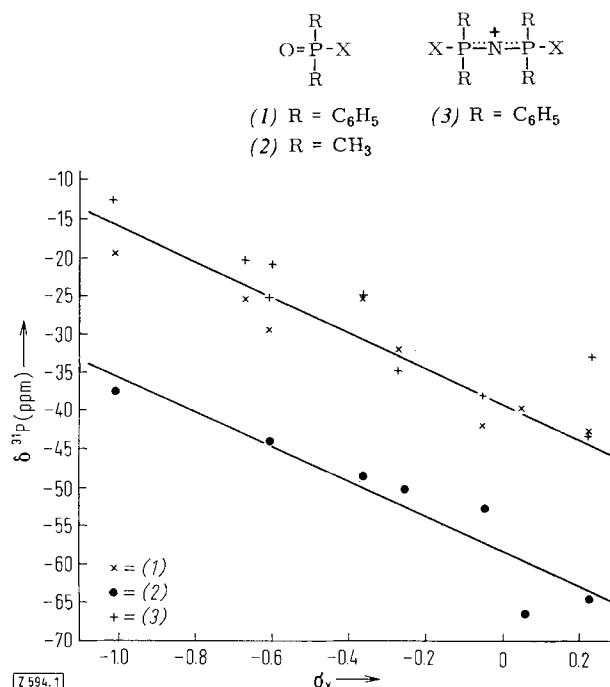


Abb. 1. Beziehung zwischen chemischer Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ und Hammett-Konstanten σ_X für die Verbindungen (1) bis (3).

Tabelle 1. Für die Verbindungen (1) bis (3) nach den im Text angegebenen Gleichungen berechnete und experimentell gefundene Werte der chemischen Verschiebung $\delta^{31}\text{P}$ (Zahlenangaben in ppm bezogen auf 85-proz. H₃PO₄; negative Werte bedeuten Verschiebungen zu kleinerer Feldstärke).

X	σ_X	$\delta_{(1)}$ gef.	$\delta_{(3)}$ gef.	$\delta_{(1),(3)}$ ber.	$\delta_{(2)}$ gef.	$\delta_{(2)}$ ber.
$-\text{O}^\ominus$	-1,0	-19,5 [a]	-12,7 [c]	-15,5	-37,5 [c]	-35,3
$-\text{NH}_2$	-0,660	-25,5 [5]	-20,3 [8]	-23,6		-43,1
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,600	-29,6 [b]	-25,4 [d]	-25,1	-44,1 [11]	-44,5
$-\text{NHCH}_3$	-0,592		-20,9 [b]	-25,2		-44,8
$-\text{OH}$	-0,357	-25,5 [6]	-25,1 [e]	-30,8	-48,6 [6]	-50,1
$-\text{OCH}_3$	-0,268	-32,2 [b]	-35,0 [b]	-33,0		-52,3
$-\text{OC}_2\text{H}_5$	-0,250			-33,8	-50,3 [12]	-52,7
$-\text{S}^\ominus$	[g]		-35,6 [9]			
$-\text{SCH}_3$	-0,047	-42,3 [b]	-38,4 [2]	-38,2	-52,7 [11] [f]	-57,4
$-\text{F}$	+0,062	-40,0 [7]		-40,8	-66,3 [7]	-60,3
$-\text{Cl}$	+0,226	-42,7 [6]	-43,3 [9,10]	-44,7	-64,3 [13]	-64,8
$-\text{Br}$	+0,232		-33,2 [9] [b]	-44,9		-64,9

Bisher unveröffentlichte eigene Messungen: [a] in Glykol (in [5] werden -23,6 ppm angegeben); [b] in CH₂Cl₂; [c] in CH₃OH; [d] in C₆H₅NO₂; [e] Tetraphenyl-imidodiphosphinsäure in Eisessig. — [f] Wert für (CH₃)₂PO(SC₃H₇). — [g] nicht bekannt.

(Korrelationskoeffizient: -0,96). Die danach berechneten Verschiebungen sind in Tabelle 1 den gemessenen gegenübergestellt. Auch die Verschiebungen der Dimethylphosphinyl-Derivate (2) ergeben gegen σ_X aufgetragen eine Gerade (Abb. 1), die parallel zur Geraden für die Phenyl-Derivate verläuft:

$$\delta_{(2)} \text{ (ppm)} = -58,4 - 23,2 \sigma_X$$