

darüberhinaus, daß Äthylenoxid auch starke Basen wie Li-Alkyle – sie werden zur Bildung der Phosphorane aus Phosphoniumsalzen verwendet^[5] – ersetzen kann.

Arbeitsvorschrift:

Man löst in 5 ml Methylchlorid 6,6 g (C_6H_5)₃P (0,025 mol), 2,6 g Benzaldehyd (0,025 mol), 2,5 ml Äthylenoxid (0,05 mol) und – unter Kühlung – 4,2 g Bromessigsäure-äthylester (0,025 mol). Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt und am nächsten Tag destilliert, wobei 2,45 g 2-Brom-

[*] Dr. J. Buddrus
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie
der Technischen Universität
1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni, Nr. 135

äthanol (78%), $K_p = 55\text{ }^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$, und 4,0 g Zimtsäure-äthylester (91%), $K_p = 142\text{--}144\text{ }^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$, übergehen. Der Destillationsrückstand erstarrt zu 6,75 g Triphenylphosphinoxid (97%), $F_p = 150\text{ }^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 17. April 1968 [Z 776]

- [1] *J. Buddrus u. F. Nerdel*, DBP. 1198355 (7. Jan. 1963); Chem. Zbl. 137, 18-2333 (1966).
 - [2] *F. Nerdel u. J. Buddrus*, Tetrahedron Letters 1965, 3585.
 - [3] Nachr. Chem. Techn. 15, 79 (1967).
 - [4] *D. Klamann, M. Fligge, P. Weyerstahl, K. Ulm u. F. Nerdel*, Chemie-Ing.-Techn. 39, 1024 (1967).
 - [5] Zusammenfassung s. *A. Maerker*, Org. Reactions 14, 270 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

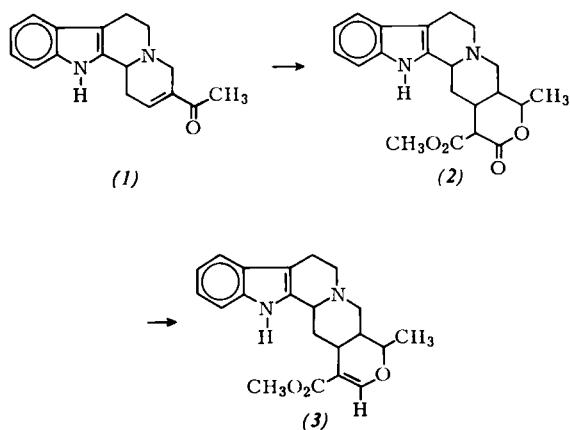
Synthese und Konfiguration heterocyclischer Indol- verbindungen. Die stereoselektive Totalsynthese von DL-Akuammigin und DL-Tetrahydralstonin

Von E. Winterfeldt [*]

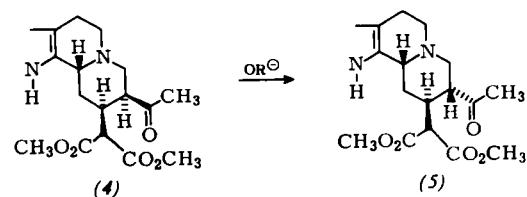
Zur Synthese heterocyclischer Indolalkaloide vom Typ (3) eignet sich das α,β -ungesättigte Keton (1). Über eine Michael-Addition mit Malonester und anschließende Reduktion mit BH_4^- erhält man die Lactone vom Typ (2), die nach Reduktion und Wasserabspaltung in (3) überführbar sind^[1].

Bei thermodynamischer Lenkung erhält man also stereospezifisch (5).

Auch die Reduktion der Ketogruppe lässt sich stereoselektiv durchführen. So liefert (4) mit BH_4^- ausschließlich (6), während (5) mit BH_4^- in der Kälte vorwiegend (7), mit $\text{Li}[\text{AlH}_2(\text{OR})_2]$ in Tetrahydrofuran überwiegend (8) ergibt. Die Konfigurationen folgen aus den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten.

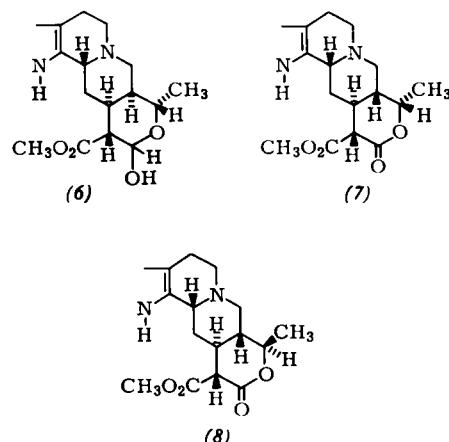


Bei der stereoselektiven Darstellung von (2) läuft die Michael-Addition an (1) unter gleichzeitiger Ausbildung eines *cis*-Chinolizidin-Systems ab. Als kinetisch kontrolliertes Produkt wird (4) mit axialer Acetyl-Gruppe erhalten, das unter Einwirkung von Alkali (5) – das thermodynamisch bevorzugte Produkt mit äquatorialen Substituenten – liefert.



[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1. Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] Vgl. E. Winterfeldt u. H. Radunz, Angew. Chem. 79, 1023 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1003 (1967).



Aus den sterisch einheitlichen Lactonen entstehen durch Reduktion und Dehydratisierung Verbindungen vom Typ (3) mit *cis*-Chinolizidin-System, die durch Dehydrierung ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$) und anschließende BH_3 -Reduktion in die *trans*-Chinolizidine überführbar sind. So gibt (4) stereospezifisch DL-Akuammigin und nach Konfigurationsumkehr an C-3 DL-Tetrahydroalstonin.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 12. Februar 1968]
[VB 153]

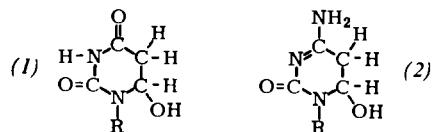
Untersuchungen über die chemischen Ursachen biologischer Strahlenschäden

Von E. Fahr [*]

Bei der Einwirkung von UV-Strahlung auf Nucleinsäuren und deren Bestandteile laufen im wesentlichen zwei photochemische Reaktionen ab: Die Bildung sogenannter „reversibler Bestrahlungsprodukte“ und die Dimerisation von Pyrimidin-Basen zu „dimeren Pyrimidinen“.

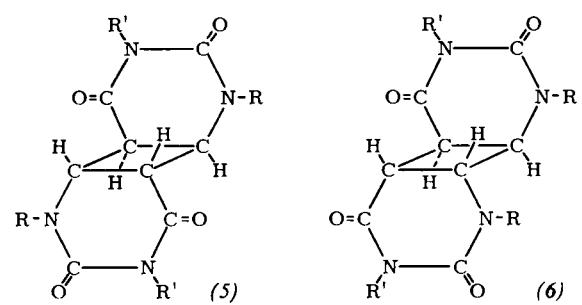
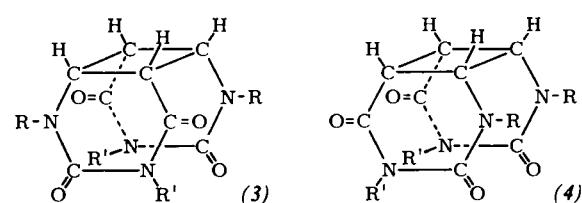
[*] Prof. Dr. E. Fahr
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Wir konnten die reversiblen Bestrahlungsprodukte des Uracils, Uridins und der Uridylsäuren isolieren und ihre Struktur (*1a–e*) durch unabhängige Synthese beweisen. Auf analogem Weg gelang uns der Nachweis, daß den sehr instabilen reversiblen Bestrahlungsprodukten des Cytosins, Cytidins und der Cytidylsäure die Struktur (*2a–c*) zukommt. Die Bestrahlungsprodukte (*2*) gehen in einer Dunkelreaktion unter Desaminierung in (*1*) über. Die photochemische Bildung der 6-Hydroxy-5,6-dihydrocytosin-Derivate (*2*) in der DNS und ihre anschließende Desaminierung zu (*1*) dürfte die Ursache der von der UV-Strahlung ausgelösten Mutationen sein.



- (*a*): R = H
- (*b*): R = Ribosyl
- (*c*): R = Ribosyl-2'(3')-phosphat
- (*d*): R = Ribosyl-5'-phosphat
- (*e*): R = Ribosyl-5'-triphosphat

Durch Abbau zu Cyclobutan-Derivaten konnten wir zeigen, daß dem bei der UV-Bestrahlung in einer Eis-Matrix entstehenden dimeren Uracil die Struktur (*4a*) zukommt. Das *trans*-dimere Uracil (*5a*) wurde strukturbeweisend totalsynthetisiert; alle vier möglichen dimeren Dimethyluracile (*3c*)–(*6c*) sowie andere Dimere wurden dargestellt.



- (*a*): R = R' = H
- (*b*): R = Ribosyl, R' = H
- (*c*): R = R' = CH₃

Bei der Untersuchung der Einwirkung ionisierender Strahlung (Strahlendosis ca. 500000 rad/min) auf wäßrige, entgaste Lösungen von Nucleinsäure-Bestandteilen erhielten wir eine größere Anzahl von Bestrahlungsprodukten. Pyrimidin-Bestandteile werden überwiegend von H- und/or OH-Radikalen an der C=C-Doppelbindung angegriffen. Die Bestrahlung von Cytosin, Cytidin und Cytidylsäure ergab, daß die durch ionisierende Strahlung ausgelösten Mutationen wahrscheinlich durch folgende Vorgänge bewirkt werden: Angriff von H- und OH-Radikalen an der C=C-Bindung des Cytosin-Teils der DNS unter Bildung von Derivaten der Struktur (*2*), Desaminierung zu (*1*).

UV-Mutationen und Mutationen durch ionisierende Strahlung können also durch das gleiche primär entstehende Bestrahlungsprodukt gedeutet werden.

[GDCh-Ortsverband Saar, am 9. Februar 1968
in Saarbrücken]

[VB 152]

Das Redoxverhalten des latenten Bildes an Silberhalogenidschichten

Von E. A. Frei^[*]

Nach der „Silberkeimtheorie“ sind die latenten Bildkeime photographischer Silberhalogenidschichten kleine, aus Silberatomen bestehende Zentren. Unter dieser Annahme stellt sich die Frage: Ist das latente Bildsilber edler oder unedler als metallisches Silber oder ist es diesem äquivalent?

Um dies zu beantworten, wurden photographische Schichten mit beschwerten Lösungen mit einstellbaren Redox- und festen Silbergleichgewichtspotentialen ≈ 24 Std. behandelt. Nach dem Entwickeln wurden die Schwärzungen mit denen einer Kontrollprobe (ohne Redoxbehandlung) verglichen. In einem solchen System konnte nur das Redoxpotential direkt mit einer Pt-Elektrode gemessen werden. Das mit einer Ag-Elektrode messbare Potential ist kein Gleichgewichtspotential, da sich an ihr ein Mischpotential ausbildet. Das Silbergleichgewichtspotential ließ sich jedoch in dem speziellen Fall direkt messen, wo das Silberpotential und das Redoxpotential gleich groß waren. So war es möglich, die Wirkung der zur Beschwerung verwendeten Ionen auf das Silbergleichgewichtspotential zu bestimmen.

Durch Messung des Redoxpotentials einer mit Gelatine überzogenen Pt-Elektrode gegen eine gewöhnliche Pt-Elektrode wurde festgestellt, daß kein Donnan-Potential zwischen der gequollenen Gelatinephase und der reinen Elektrolytlösung existiert. Überraschend war, daß in der Gelatinephase kurz nach dem Eintauchen in die beschwerte Lösung beträchtlich negativere Redoxpotentiale entstanden als in der umgebenden Lösung. Diese temporäre Potentialerniedrigung, welche zeigte, daß im Anfangsstadium der Redoxbehandlung die Gelatinephase stärker reduziert als die reine Elektrolytphase, war besonders stark bei formalingehärteten Schichten.

Eine Reihe käuflicher Filme (darunter eine goldgeriebene Emulsion) wurde untersucht; ein zuerst ausfixierter, dann redoxbehandelter und schließlich physikalisch entwickelter Film ergab die gleichen Resultate wie ein chemisch entwickelter Film:

1. Bei allen Emulsionen – mit Ausnahme der goldsensibilisierten – kann nach der Redoxbehandlung in einer Lösung, deren Redoxpotential gleich dem Silbergleichgewichtspotential ist, kein latentes Bild mehr entwickelt werden.
2. Die durch längere Belichtzeiten bei entsprechend kleineren Lichtintensitäten entstandenen latenten Bildkeime zeichnen sich durch erhöhte Stabilität aus; zudem werden sie durch Redoxlösungen teilweise anentwickelt, welche ein durch Kurzzeitbelichtung entstandenes latentes Bild beinahe vollständig ausbleichen.
3. Die Ergebnisse mit der goldsensibilisierten Emulsion stimmen überein mit denjenigen von Bourdon und Bonnerot^[1] sowie Matejec und Moisar^[2]: die Keime werden erst bei Redoxpotentialen gebleibt, die positiver sind als das Silbergleichgewichtspotential.
4. Die unter 1. und 2. angeführten Ergebnisse lassen sich mit der von Reinders^[3] und Hillson^[4] angenommenen gegenüber massivem Silber erhöhten freien Enthalpie des latenten Bildes verstehen. Der Unterschied der freien Enthalpien liegt je nach Belichtung zwischen 0,04 und 0,07 eV. Die in Anbetracht ihrer Größe erstaunliche Stabilität der latenten Bildkeime gegen äußere Einflüsse läßt sich thermodynamisch mit der Annahme erklären, daß die latenten Bildkeime nicht nur Silberatome, sondern zusätzlich noch Verunreinigungen in

[*] Dipl. ing. chem. E. A. Frei
Photographisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Clausiusstraße 25 (Schweiz)

[1] J. Bourdon u. A. Bonnerot, Sci. Ind. photogr. 30, 205 (1959).

[2] R. Matejec u. E. Moisar, Photogr. Korresp. 100, 39 (1964).

[3] W. Reinders, J. physic. Chem. 38, 783 (1934).

[4] P. J. Hillson, J. photogr. Sci. 6, 97 (1958).