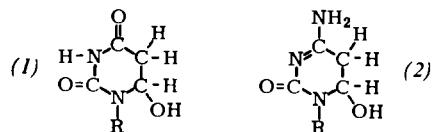
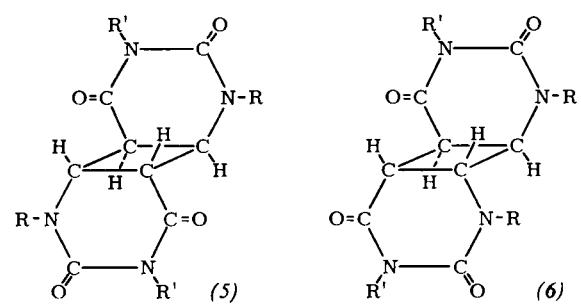
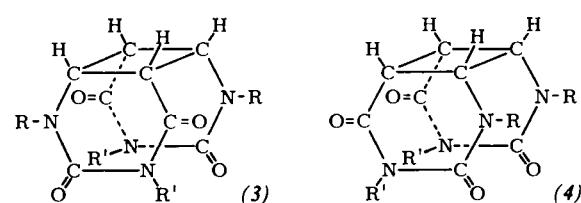


Wir konnten die reversiblen Bestrahlungsprodukte des Uracils, Uridins und der Uridylsäuren isolieren und ihre Struktur (*1a–e*) durch unabhängige Synthese beweisen. Auf analogem Weg gelang uns der Nachweis, daß den sehr instabilen reversiblen Bestrahlungsprodukten des Cytosins, Cytidins und der Cytidylsäure 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).

Form der Bestandteile der Empfindlichkeitszentren enthalten. Dadurch wird die freie Oberflächenenthalpie der Keime stark erniedrigt, und die Keime sind so vor äußeren Angriffen geschützt.

[Photographisches Kolloquium der ETH Zürich, am 8. Februar 1968]

[VB 151]

Photolyse und Radiolyse des Kohlenmonoxids in gasförmiger, flüssiger und fester Phase bei 298°K, 77°K und 20,4°K

Von W. Groth^[*]

In Gasphase bei Raumtemperatur wird CO durch Lichtquanten (Kr- und Xe-Resonanzwellenlängen, J-Linie bei 2062 Å, Hg-Sensibilisierung) oder γ-Strahlen zunächst in den $^3\Pi$ -Zustand angeregt und reagiert mit CO im Grundzustand zu CO_2 und C_3O_2 . Die Anregung des A $^1\Pi$ -Zustandes und von Triplettzuständen des CO durch die Kr- und Xe-

[*] Prof. Dr. W. Groth
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

Resonanzwellenlängen ist durch Fluoreszenzuntersuchungen nachzuweisen.

Reines flüssiges CO wird von der 2062-Å-J-Linie nicht zerstellt. In CO/CH₄-Mischungen entstehen über angeregte CO-Moleküle Äthan und Acetaldehyd.

Bei der γ-Radiolyse von CO läßt sich durch Zusatz von Edelgasen zeigen, daß nicht Ionenreaktionen, sondern elektronisch angeregte CO-Moleküle eine wesentliche Rolle beim Primärprozeß spielen. Die Druckabhängigkeit des G(CO_2)-Wertes ist ebenfalls durch angeregte CO-Moleküle, die in einen anderen Anregungszustand übergehen können, zu erklären.

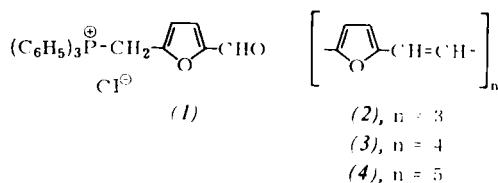
In reinem flüssigem CO bei 77°K wird bei der γ-Radiolyse CO_2 mit einem G(CO_2)-Wert von 0,22, aber kein Kohlenstoffsuboxid gebildet. In CO/CH₄-Mischungen entstehen außer CO_2 und C_3O_2 Aldehyde, Keten, Äthan und Acetylen, deren Bildungsmechanismen mit Hilfe der Isotopentechnik aufgeklärt werden konnten. In Mischungen von CO und O₂ entstehen in flüssiger Phase (77°K) CO_2 , C_3O_2 und O₃, in fester Phase (20,4°K) nur CO_2 und O₃. Die Abhängigkeit der G-Werte von CO_2 , C_3O_2 und O₃ wird in flüssiger Phase durch die Annahme verschiedener angeregter Zustände des CO (A $^1\Pi$, höhere Triplettzustände, $^3\Pi$), in fester Phase durch die intermediaire Bildung von CO_3 erklärt.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 15. Februar 1968]

[VB 155]

RUNDSCHEIN

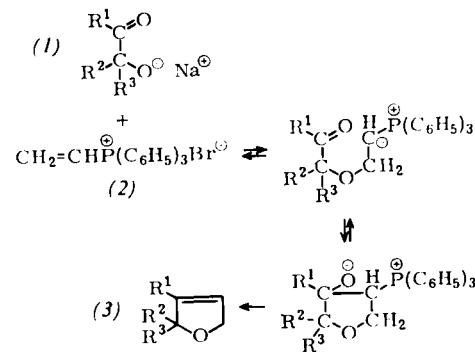
Eine Synthese für Annulen-Polyoxide aus Saccharose gibt J. A. Elix an. Das aus Saccharose mit HCl bequem zugängliche 5-Chlormethylfurufol liefert mit Triphenylphosphin in Benzol das Phosphoniumsalz (1), Fp = 228–230°C. Langsame Zugabe von LiOC₂H₅ zur Lösung des Salzes in DMF führt durch Wittig-Reaktion, vermutlich über ein Ylid, zu einem Gemisch, aus dem durch Al₂O₃-Chromatographie folgende Annulen-Polyoxide isoliert werden konnten: 1,4;7,10:13,16-Triepoxy-[18]annulen (2), rote Platten, 0,07% Ausbeute; zwei Isomere von 1,4;7,10:13,16:19,22-Tetraepoxy-[24]annulen (3), Fp = 216–217°C, schwarzviolette Prismen, 0,7%,



und Fp = 269–270°C, violette Prismen, 0,8%; zwei Isomere von 1,4;7,10:13,16:19,22:25,28-Pentaepoxy-[30]annulen (4), Fp = 218–220°C, tiefrote bis schwarze Prismen, 0,4%, und Fp = 192–194°C, tiefrote Nadeln, 0,15%. / Chem. Commun. 1968, 343 / – Ma. [Rd 848]

Aminotransferase-Aktivität von thermisch hergestelltem Polylisin (1) fanden G. Krampitz, S. Baars-Diehl, W. Hass und T. Nakashima. (1) katalysiert die Übertragung von Amino-gruppen des Harnstoffs auf α-Ketoglutaräure in Gegenwart von Cu-Ionen (pH-Optimum: 7,0). Die Transaminierungs-reaktion gehorcht der Michaelis-Menten-Kinetik. Depolymerisation von (1) zieht Verlust der Aminotransferase-Aktivität nach sich. Die Ergebnisse tragen zur Klärung bei, wie unter präbiologischen Bedingungen die ersten Enzyme entstanden sein können. / Experientia 24, 140 (1968) / – Ma. [Rd 849]

Eine allgemeine Synthese von 2,5-Dihydrofuranen (3) geben E. E. Schweizer und J. G. Liehr an. Das Na-Salz von α-Hydroxyketonen (1) wird in DMF mit Vinyltriphenylphosphoniumbromid (2) bei Raumtemperatur oder durch Erhitzen



umgesetzt und das Gemisch mit Wasser zersetzt. Die Ausbeuten hängen stark von der Reinheit der Ausgangsverbindungen ab. / J. org. Chemistry 33, 583 (1968) / – Ma. [Rd 846]

Die Zersetzung der Thiiran-1,1-dioxide (Episulfone)(1)-(3) bei Zimmertemperatur untersuchten F. G. Bordwell, J. M. Williams jr., E. B. Hoyt jr. und B. B. Jarvis. (1)–(3) zersetzen sich nach der ersten Ordnung zu Styrol bzw. Stilben und SO₂. Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt von der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels ab. Die solvolytische Zersetzung

