

dungen, die durch Retroaldolkondensation gebildet werden^[5].

Aus der Oxocarbonsäure (8l) entsteht über die entsprechende Verbindung (11l) das Acyl-ylid (12l), das überraschenderweise zum „anti-Bredt“- α,β -ungesättigten Keton (15l) reagiert. (15l) addiert sofort das zum Afbangen des Isocyanats dienende Ethanol zum Endprodukt (16)^[6] (siehe Tabelle 2).

Bei der Reaktion von (8m) ist der Befund, daß das intermediately entstandene Acyl-ylid (12m) durch Wittig-Reaktion an der Estercarbonylgruppe^[7] den Enolether eines cyclischen 1,3-Diketons bildet, von besonderem präparativem Interesse.

Arbeitsvorschrift

(15i): 10 g (26.5 mmol) (1) werden in 200 ml wasserfreiem Essigester suspendiert und 3.8 g (26.8 mmol) 3-Oxocyclopentanessigsäure (8i) in 20 ml Essigester zugesetzt. Die Lösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert 11.3 g (11i) aus.

10 g (19.3 mmol) (11i) werden in 80 ml wasserfreiem Toluol, das 5 ml Ethanol enthält, 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Pentan digeriert. Man trennt vom ausgefallenen Ph_3PO ab und isoliert durch Kugelrohrdestillation 1.41 g des bisher unbekannten 4,5,6,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalenons (15i).

Eingegangen am 24. Januar,
ergänzt am 8. August 1980 [Z 579]

- [1] H. J. Bestmann, G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 273 (1974).
- [2] Synthese der Verbindungen (5) aus Acyl-yliden (6) und Phenylisocyanat (7) vgl. S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc. 1959, 3874.
- [3] Synthese von Acyl-yliden (6): H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 645 (1965).
- [4] R. L. Augustine, J. A. Caputo, Org. Synth. Coll. Vol. 5, 869 (1973).
- [5] P. M. McCurry, R. K. Singh, J. Org. Chem. 39, 2317 (1974); R. N. Lacey, J. Chem. Soc. 1960, 1639.
- [6] H. O. House, W. A. Kleschick, E. J. Zaiko, J. Org. Chem. 43, 3653 (1978).
- [7] Vgl. hierzu: K. Nickisch, W. Klose, E. Nordhoff, F. Bohlmann, Chem. Ber. 113, 3086 (1980).

UV-Bestrahlung von Nucleinsäuren und deren Bestandteilen in Gegenwart von Luft^[**]

Von Egon Fahr, Peter Fecher, Georg Roth und Peter Wüstenfeld^[*]

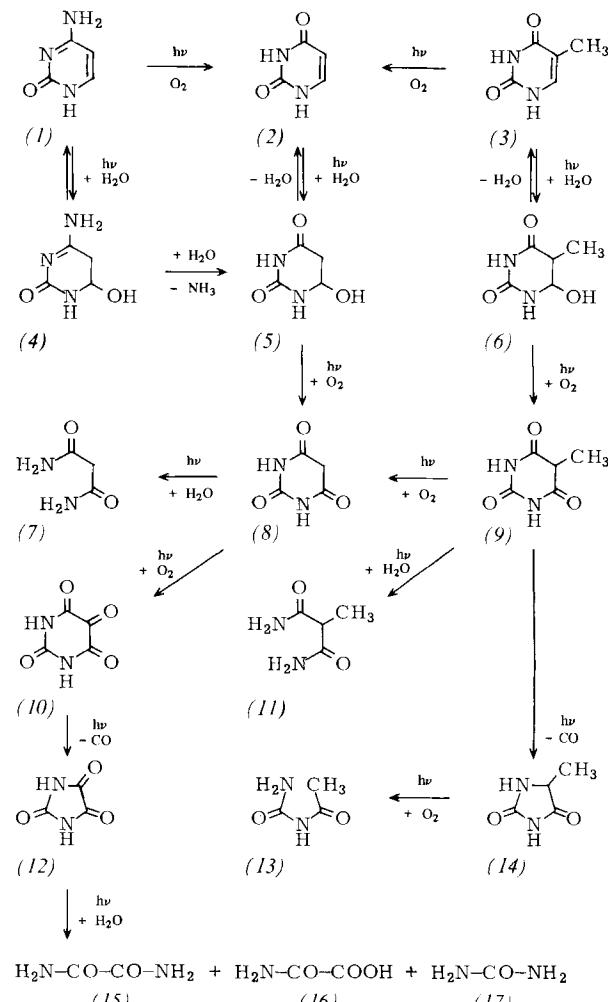
Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die UV-Bestrahlung von Nucleinsäuren und deren Bestandteilen in vitro und in vivo ist sehr detailliert untersucht worden^[1]. Im wesentlichen wird dabei Wasser-Addition an die 5,6-Doppelbindung der Pyrimidin-Basen sowie deren Dimmerisation zu Cyclobutan-Derivaten beobachtet. Mit wenigen Ausnahmen wurden diese Untersuchungen unter Luftausschluß durchgeführt.

Wir konnten nun zeigen, daß die UV-Bestrahlung der Pyrimidin-Bestandteile der Nucleinsäuren und von Nucleinsäuren mit den üblichen Hg-Niederdruck- und Hg-Mittel-

druckbrennern völlig anders verläuft, wenn man in wäßriger Lösung in Gegenwart von Luft arbeitet.

Es gibt nur wenige ältere Untersuchungen über die UV-Bestrahlung dieser Edukte in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff. Bei Thymin, Thymidin, Uracil, Uridin und anderen Pyrimidin-Derivaten wurden keine Oxidationsprodukte nachgewiesen^[2]. Wang und Alcantara^[3a,c] beschreiben, daß Thymin über 5-Hydroxy(methyl)uracil, 5-Formyl-uracil und 5-Uracil-carbonsäure zu Uracil oxidiert wird. Bei 1,3-Dimethyluracil und -thymin ließ sich CO-Eliminierung zu *N,N'*-Dimethyl-malonsäurediamid bzw. -methylmalonsäurediamid nachgewiesen^[4] (siehe auch^[3b]).



Wir fanden, daß Cytosin (1), Uracil (2) und Thymin (3) durch photochemische Wasser-Addition die 6-Hydroxy-dihydropyrimidin-Derivate (4), (5) bzw. (6) bilden, von denen sich (4) durch Desaminierung in das Uracil-Derivat (5) umwandelt. Photochemische Oxidation von (5) führt über Barbitursäure (8) zu Alloxan (10), von (6) zu Methyl-barbitursäure (9). Aus (9) und (10) entstehen durch photochemische CO-Eliminierung Methylhydantoin (14) bzw. Parabansäure (12). Die photochemische Hydrolyse von (12) gibt Oxamid (15), Oxalsäuremonoamid (16) und Harnstoff (17), die von (9) Methylmalonsäuremonoamid (11) und die von (8) Malonamid (7). Die photochemische Oxidation von (14) führt zu Acetyl-harnstoff (13).

Cytosin (1) ergibt die gleichen Bestrahlungsprodukte wie Uracil (2), da es sich entweder über (4) in (5) oder durch direkte photochemische Oxidation in Uracil (2) umwandelt.

[*] Prof. Dr. E. Fahr, Dr. P. Fecher, Dr. G. Roth, Dr. P. Wüstenfeld
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

(2) läßt sich in den Bestrahlungs-Lösungen von (1) nachweisen.

Die hier beobachtete photochemische CO-Eliminierung zeigen auch Cytidin, Uridin und Thymidin sowie die Pyrimidin-Bestandteile von Polyuridylsäure und DNA, nicht dagegen die Purin-Bestandteile von Nucleinsäuren (untersucht wurden Adenin, Guanin, Adenosin, Guanosin).

In der Erdatmosphäre befinden sich ca. 400 Millionen to CO, die mit einer Halbwertszeit von ca. 3 Monaten abgebaut werden (CO-Kreislauf der Erdatmosphäre^[5]). Die CO-Emission in die Atmosphäre beträgt pro Jahr 1.3–1.5 Milliarden to, von denen ca. 300 Millionen to aus biologischen Prozessen stammen.

Die Bildung von CO durch höhere Pflanzen, Pilze, Algen und Mikroorganismen und ihre Licht-Abhängigkeit ist wiederholt nachgewiesen worden^[6]; die entsprechenden Reaktionen sind jedoch weitgehend unbekannt. Möglicherweise trägt die hier beschriebene photochemische CO-Eliminierung aus Nucleinsäuren zu dieser CO-Produktion bei.

Experimentelles

Ca. 10^{-3} M Lösungen der Edukte in Wasser wurden mit Hg-Niederdruckbrennern VG-NN-15/22 oder Hg-Mitteldruckbrennern TQ 718 (Original Hanau, Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau) unter Durchleiten von gefilterter Luft bestrahlt. Wellenlängen <210 nm wurden durch Filter-Lösungen eliminiert.

Die Identifizierung der Verbindungen (1)–(3), (7) und (9)–(17) in den Bestrahlungsgemischen gelang durch gaschromatographischen und dünnsschichtchromatographischen Vergleich mit authentischem Material sowie durch Anwendung der Präzisions-Massenspektrometrie. Die 6-Hydroxy-dihydropyrimidin-Derivate (4) und (5) wurden durch H_2O -Abspaltung zu (1) bzw. (2) nachgewiesen. (6) läßt sich nicht direkt nachweisen. Seine intermediäre Bildung geht jedoch aus den Folgeprodukten (9) und (11) hervor. Barbitursäure (8) wird photochemisch so schnell zu Alloxan (10) oxidiert, daß sie in den Bestrahlungsgemischen nicht gefunden werden kann. Für CO wurden CO-Nachweisröhren (Drägerwerk AG, Gasanalysetechnik, Lübeck) verwendet.

Eingegangen am 20. Juni 1980 [Z 586]

- [1] a) E. Fahr, Angew. Chem. 81, 581 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 578 (1969); b) S. Y. Wang: Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids. Academic Press, New York 1976.
- [2] R. Beukers, J. IJlstra, W. Berends, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 879 (1959); I. H. Brown, H. E. Johns, Photochem. Photobiol. 8, 273 (1968); J. H. Fendler, G. Bogan, ibid. 20, 323 (1974); C. L. Greenstock, I. H. Brown, J. W. Hunt, H. E. Johns, Biochem. Biophys. Res. Commun. 27, 431 (1967).
- [3] a) R. Alcantara, S. Y. Wang, Photochem. Photobiol. 4, 473 (1965); b) ibid. 4, 465 (1965); c) S. Y. Wang, R. Alcantara, ibid. 4, 477 (1965).
- [4] S. Y. Wang, J. Am. Chem. Soc. 80, 6199 (1958); Nature 184, B. A. 59 (1959).
- [5] K. H. Liebl, W. Seiler in H. G. Schlegel, J. Gottschalk, N. Pfennig: Proc. Symp. Microbial Production and Utilization of Gases. Verlag E. Goetz, Göttingen 1976, S. 215 ff.
- [6] K. Bauer, R. Conrad, W. Seiler, Biochim. Biophys. Acta 589, 46 (1980), zit. Lit.; K. Bauer, W. Seiler, H. Giehl, Z. Pflanzenphysiol. 94, 219 (1979), zit. Lit.

(Trifluormethyl)fluorogermanate

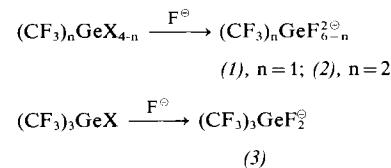
Von David J. Brauer, Hans Bürger und Reint Eujen^[1]

Seit seiner erstmaligen Synthese ist bekannt, daß CF_3GeF_3 mit wäßrigem KF im Überschuß $\text{K}_2[\text{CF}_3\text{GeF}_5]$ bildet^[1]. Wir

[*] Prof. Dr. H. Bürger, Dr. R. Eujen, Dr. D. J. Brauer
FB 9 – Anorganische Chemie, Gesamthochschule-Universität
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

fanden, daß auch andere Trifluormethylgermaniumhalogenide $(\text{CF}_3)_n\text{GeX}_{4-n}$, $n=1-4$, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}^{[2,3]}$, gegen H_2O bemerkenswert beständig sind und erst durch OH^\ominus unter HCF_3 -Bildung zersetzt werden, doch nimmt mit zunehmendem CF_3 -Gehalt n ihre Mischbarkeit mit H_2O ab. Durch organische Lösungsmittel, z. B. Ether, werden sie aus der wäßrigen Phase unzersetzt extrahiert.

In wäßriger Lösung ist das Halogenid X^\ominus ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durch Ag^\oplus quantitativ als AgX fällbar, ohne daß dabei das CF_3Ge -Gerüst angegriffen wird. Die Addition von F^\ominus durch Zugabe von NaF oder NH_4F führt zu gut löslichen (Trifluormethyl)fluorogermanaten:



In Gegenwart von überschüssigem F^\ominus ist der intermolekulare F-Austausch so langsam, daß in den ^{19}F -NMR-Spektren die Kopplungen zwischen CF_3 - und GeF -Gruppen beobachtbar werden (Tabelle 1). Aus dem Kopplungsmuster der im Gegensatz zu denen der isoelektronischen Fluorophosphate^[4] leicht analysierbaren Spektren ergeben sich als Strukturen in Lösung (1) und (2a) mit $\text{KZ}=6$ und (3) mit $\text{KZ}=5$ bei oktaedrischer bzw. trigonal-bipyramidaler Ligandenanordnung.

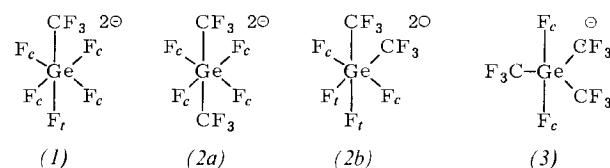


Tabelle 1. ^{19}F -NMR-Spektren der (Trifluormethyl)fluorogermanate [a].

$\delta(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{F}_c)$	$\delta(\text{F}_f)$	$^3J(\text{FF}_c)$	$^3J(\text{FF}_f)$	$^2J(\text{F}_c\text{F}_f)$
(1)	-14.05	45.4	42.1	14.6	<0.3
(2a)	-14.13	47.1	—	14.5	—
(3)	-15.10	60.5	—	9.5	—

[a] Chemische Verschiebungen rel. $\text{CF}_3\text{COONH}_4$ int.; Kopplungskonstanten in Hz.

Das Dianion (2) liegt in Lösung zu mehr als 90% als *trans*-Isomer (2a) vor. Der NMR-Nachweis der Anwesenheit des *cis*-Isomers (2b) ist wegen der Kompliziertheit des $\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_3\text{X}'_3$ -Spektrums nicht sicher, jedoch gelingt es aufgrund der besseren Kristallisationseigenschaften, das mäßig lösliche Kaliumsalz von (2b) aus dem Gemisch zu isolieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Zur Unterdrückung des F-Austausches in (3) muß die Lösung an NH_4F gesättigt sein; nur dann beobachtet man im ^{19}F -NMR-Spektrum Triplett und Dezett im Verhältnis 9:2 mit chemischen Verschiebungen, die von denen der hexakoordinierten Spezies (1) und (2a) deutlich abweichen.

$(\text{CF}_3)_3\text{Ge}$ löst sich in gesättigter NH_4F -Lösung unter langsamer Zersetzung überwiegend zu (3). Das NMR-Signal $\delta(\text{CF}_3) = -18.4$ zeigt jedoch wegen des F-Austausches keine strukturdiagnostische Feinaufspaltung.

Aus der Röntgen-Strukturanalyse von $\text{K}_2[\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]^[5]$ geht hervor, daß das verzerrt oktaedrische Anion (2b) (Abb. 1) sowie die beiden Kationen kristallographisch C_2 -Symmetrie besitzen. Die wenig unterschiedlichen GeF-Abstände sind länger als in K_2GeF_6 (1.77 Å^[6]) und ebenso sind die GeC-Abstände bzw. FCF-Winkel 0.052(5) Å