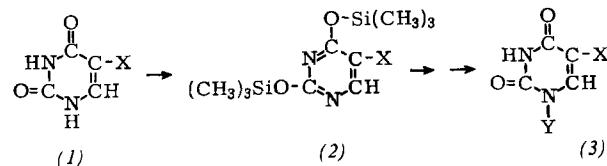


Synthese von Pyrimidin-Nucleosiden über Silylderivate

E. Wittenburg, Rostock

Aus Uracil und seinen 5-X-Derivaten (1) entstehen bei der Umsetzung mit Hexamethyldisilazan quantitativ die Bis-trimethylsilyl-Verbindungen (2), deren Struktur durch die UV- und IR-Spektren bewiesen wird.



$X = H, CH_3, F, Cl, Br, J, -CH_2OCH_2C_6H_5$
 $Y = CH_3, \text{Glucopyranosyl, Galaktopyranosyl, Arabopyranosyl,}$
 $\text{Ribofuranosyl, Desoxyribofuranosyl}$

Die Verbindungen (2) reagieren mit Methyljodid in Benzol in Gegenwart von AgClO_4 fast ausschließlich zu N(1)-Methylpyrimidinen (3). Bei der Umsetzung von (2) mit acylierten Halogenzuckern (Glucopyranose, Arabopyranose, Galaktopyranose, Ribofuranose, 2-Desoxyribofuranose) entstehen acyierte Trimethylsilyl-nucleoside, die zu den acylierten Nucleosiden hydrolysiieren. Bei der Abspaltung der Acylreste mit Natriummethylat oder Ammoniak entstehen die freien Nucleoside (3) in meist sehr guten Ausbeuten (60 bis 80 %).

95

Bildung von Nitrit aus Nitrat in Gemüse

W. Wodsak, Hamburg

Einige Gemüsearten, z. B. Spinat, können reichliche Mengen an Nitrat enthalten. Die Höhe des Nitratgehaltes ist u. a. von der Art und Stärke der Düngung abhängig. Fehlen Mangan und Molybdän im Boden, so wird nicht genügend Nitrat-reduktase gebildet. Der Nitratabbau ist dann gehemmt. Mn begünstigt die Bildung von Vitamin C, das den Abbau von Nitrat zu Amino-Verbindungen fördert.

Nitrat führt auch beim Säugling nicht zu gesundheitlichen Schäden. Nitrit wirkt dagegen stark toxisch. Es oxydert das Haemoglobin des Blutfarbstoffs zum Haemiglobin (Met-haemoglobin), das keinen Sauerstoff transportieren kann. Nitrit wird im Organismus des Erwachsenen so gut wie nie gebildet, denn das Nitrat wird resorbiert, bevor es durch die Darmkeime reduziert werden kann. Beim Säugling kann es bei Dyspepsie, die mit einer Vermehrung der Flora der unteren Darmabschnitte verbunden ist, zu einer Reduktion des Nitrats kommen, bevor dieses resorbiert wird.

In frischem Spinat können bei ungünstigen Lagerungsbedingungen (enge Pressung, Sauerstoffmangel) bis zu 40 mg NO₂/100 g gebildet werden. Der Nitritgehalt von Tiefkühlspinat ist unmittelbar nach dem Aufstauen, einwandfreie Zubereitung vorausgesetzt, gering und geht selten über 1 mg/100 g hinaus. Das gilt auch für Dosenspinat. In Spinat, der als Babykost in Gläsern angeboten wird, wurde in keinem Fall Nitrit nachgewiesen. Der Nitritgehalt zubereiteten Spinats kann beim Aufbewahren erheblich ansteigen, besonders rasch beim Tiefkühlspinat wegen des starken Keimbefalls. Nach 24 Std. bei 20 °C wurden bis zu 15 mg NO₂/100 g gefunden. Eine sterile Zubereitung enthält nach 24 Std. sehr wenig Nitrit.

Stereospezifische Retention bei Kernreaktionen an cis/trans-isomeren Kobaltkomplexen

G. K. Wolf, Heidelberg

Vor einigen Jahren stellten *Zuber, Rauscher et al.* fest, daß nach dem Einfang thermischer Neutronen in isomeren Kobaltkomplexen die Retention und die nachträgliche thermische Ausheilung stereospezifisch ist. Wenn sich also die neutronenaktivierten Atome nach der Kernreaktion wieder mit den Liganden verbinden, dann besitzen die Komplexe stets die ursprüngliche geometrische Konfiguration.

Wir haben zur Klärung dieses Vorgangs in cis- und trans-[Co(äthylendiamin)₂Cl₂]NO₃ Rückstoßatome mit unterschiedlicher Rückstoßenergie erzeugt, indem wir die Kernreaktionen nicht nur mit thermischen Neutronen ($E = 0,025$ eV), sondern auch mit Neutronen bis zu 45 MeV ausgeführt haben. In den Bestrahlungsproben wurde der als trans-[Co(äthylendiamin)₂Cl₂]⁺ vorliegende Anteil des radioaktiven Kobalts durch Fällung als Perchlorat, das cis-[Co(äthylendiamin)₂Cl₂]⁺ durch Fällung als Nitrat und das Co²⁺ durch Extraktion mit 8-Hydroxychinolin in Chloroform bestimmt. Die thermische Ausheilung wurde über einen Zeitraum von 30 Std. verfolgt.

Bei Kernreaktionen mit Kobaltatomen geringer Rückstoßenergie (10 bis 100 eV) bildet sich stereospezifisch die Mutterverbindung neben Co^{2+} und anderen Produkten. Beim nachträglichen Tempern bildet sich ausschließlich die Mutterverbindung aus Co^{2+} . Mit Kobaltatomen hoher Rückstoßenergie (bis zu 10^5 eV) tritt mit kleinerer Ausbeute zusätzlich das andere Stereoisomere auf. Beim nachträglichen Ausheilen bilden sich hier aus Co^{2+} alle übrigen Produkte nach. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß bei Kernreaktionen mit thermischen Neutronen die lokal auf das Gitter übertragene Energie nicht für Platzwechselvorgänge der Liganden ausreicht. Erst bei den Kernreaktionen mit Neutronen hoher Energie sind Platzwechselvorgänge der Liganden zu beobachten.

97

Strukturuntersuchungen an serin-spezifischer Transfer-RNS

H. G. Zachau, D. Dütting und H. Feldmann, Köln

Lösliche Ribonucleinsäure aus Hefe enthält mehrere serinspezifische Transfer-Ribonucleinsäuren (Serin-t-RNS). Die in größter Menge vorkommende Serin-t-RNS wurde durch wiederholte Gegenstromverteilung weitgehend gereinigt und mit Pankreas- und T_1 -Ribonuclease gespalten. Die Mono- und Oligonucleotide wurden säulenchromatographisch isoliert. Zusammensetzung und Basensequenz der meisten Oligonucleotide konnten durch weitere enzymatische Spaltungen aufgeklärt werden. Elf seltene Nucleotide wurden gefunden: je ein N(2)-Dimethyl-Gp, 5-Methyl-Cp, rTp, Ip, 2'-O-Methyl-Gp, 2'-O-Methyl-Up, zwei 4,5-Dihydro-Up und drei ψ Up. Mit Hilfe der seltenen Nucleotide und der $(Ap)_n$ Gp-Sequenzen konnten Basensequenzen bis zu einer Länge von 23 Nucleotiden festgelegt werden. Einige der seltenen Nucleotide sind in der Serin-t-RNS nahe benachbart. Ein Vergleich der bisher bekannten Fragmente der Serin-t-RNS mit der kürzlich von Holley und Mitarbeitern aufgeklärten Sequenz einer Alanint-RNS zeigt, daß einige der seltenen Nucleotide und viele Oligonucleotidsequenzen verschieden sind. Es bestehen jedoch auch auffallende Ähnlichkeiten, z. B. sind N(2)-Dimethyl-Gp und Ip in beiden t-RNS durch 9 Nucleotide voneinander getrennt. [VB 958]