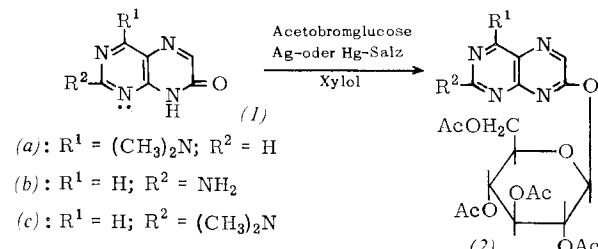


Synthesen heterocyclischer O- und N-Glykoside

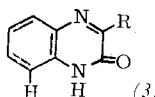
W. Pfleiderer, Stuttgart

GDCh-Ortsverband Tübingen-Südwürttemberg,
am 11. Dezember 1964

2-Amino-4-alkoxy-7-oxo-dihydropteridine gehen bei Direkt-glykosidierungen unter Fischer-Helferich-Bedingungen in 2-Amino-4-alkoxy-7-glykosyloxy-pteridine [1] über. Pteridin-N-8-glykoside konnten auch nach Variation der Substituenten am Pyrimidinteil des 7-Hydroxy-pteridingerüstes nicht erhalten werden. 4-Dimethylamino-(1a) [2], 2-Amino-(1b) und 2-Dimethylamino-7-oxo-dihydropteridin (1c) reagieren in Form ihrer Schwermetallsalze mit α -Acetobromglucose einheitlich unter O-Glucosidierung.



Auch 2-Oxo-dihydrochinoxaline (3), R = H, CH₃, C₆H₅, CO₂C₂H₅ ergeben bei Glucosidierungen nach der Silber- oder Quecksilbersalz-Methode in sehr hohen Ausbeuten ausschließlich 2-Glucosyloxy-chinoxaline.

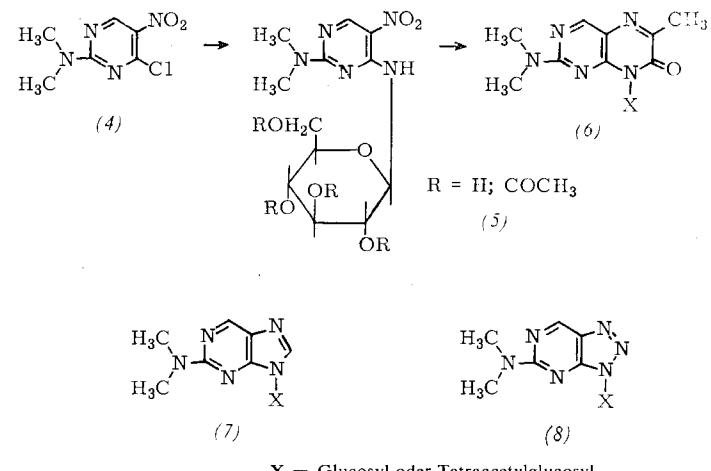


Als Erklärung für die selektive O-Glykosidierung wird eine sterische Reaktionshinderung durch das peri-ständige H-Atom in (3) und das freie Elektronenpaar an N-1 in (1) angenommen. Gestützt wird diese Vorstellung dadurch, daß sich die O-Glykoside nicht mit $HgBr_2$, [3] in N-Glykoside umlagern und daß

- [1] W. Pfleiderer u. R. Lohrmann, Chem. Ber. 95, 738 (1962).
 [2] W. Pfleiderer u. D. Söll, J. heterocyclic Chem. 1, 23 (1964).
 [3] G. Wagner u. H. Pischel, Arch. Pharmaz. 295, 373 (1962);
 T. L. V. Ulbricht, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 298.

sich O- und N-Trimethylsilyl-Derivate von 2-Oxo-chinoxalinen nicht mit Halogenzuckern umsetzen [4].

Pteridin-N-8-glucoside (6) lassen sich aus 4-Aminopyrimidin-Derivaten [2] oder besser auf dem neuartigen Weg aus 4-Chlor-5-nitro-pyrimidinen und 1-Amino-Zuckern [5] gewinnen. Im 4-Chlor-5-nitro-2-dimethylamino-pyrimidin (4) lässt sich das Chloratom mit 1-Amino- β -D-glucose oder ihrem 2,3,4,6-Tetraacetyl-Derivat in aprotischen Solventien relativ leicht nucleophil substituieren.



Die katalytische Reduktion der 5-Nitrogruppe von (5) führt zu 5-Amino-Derivaten, die Schlüsselsubstanzen für die Kondensationen mit C₂-Bausteinen zu Pteridin-N-8-(6), mit C₁-Bausteinen zu Purin-N-9-(7) und mit HNO₂ zu Triazolo[4,5-d]pyrimidin-N-3-glucosiden (8) darstellen.

Aus 1,3-Dimethyl-4-chlor-5-nitro-uracil gelang auf analogem Weg zum ersten Male die Synthese eines Theophyllin-N-9-glykosids [6]. Sterische Faktoren üben auch in diesem Fall einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf aus.

[VB 893]

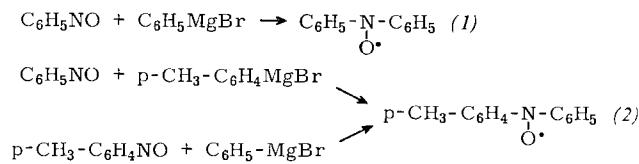
- [4] L. Birkofser, A. Ritter u. H. P. Kühltau, Chem. Ber. 97, 934 (1964).
 - [5] E. Bühlner u. W. Pfleiderer, Tetrahedron Letters 1964, 3007.
 - [6] E. Bühlner u. W. Pfleiderer, Angew. Chem. 76, 713 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 638 (1964).

RUNDSCHAU

Den Mechanismus der Endprodukthemmung der Aspartat-Transcarbamylase (ATCase) beschreiben J. C. Gerhart und A. B. Pardue. Das Enzym aus *Escherichia coli* ist tetramer (Molekulargewicht 250000) mit Untereinheiten vom Molekulargewicht 65000. Der „feedback“-Hemmstoff Cytidintriphosphat (CTP) wirkt durch Erhöhung der Bindungskräfte zwischen den Untereinheiten; die Folge ist eine verringerte Affinität des Enzyms zu seinem Substrat Aspartat. Das Enzym lässt sich ohne Aktivitätsverlust in die Untereinheiten spalten, die von CTP nicht mehr gehemmt werden können. Kompetitiver Antagonist des CTP ist Adenosintriphosphat. – Dieser Mechanismus ist ein Beispiel für die von Monod [1] beschriebene allosterische Hemmung: Dabei wird der Hemmstoff von einem von der Substratbindungsstelle entfernt liegenden Bereich des Enzyms gebunden und bewirkt über eine Änderung der Enzymkonformation die Verringerung der Affinität zum Substrat. / Federat. Proc. 23, 727 (1964) / -Hö. [Rd 190]

- [1] J. Monod, J.-P. Changeux u. F. Jakob, J. molecular Biol. 6, 306 (1963).

Freie Radikale bei der Grignard-Reaktion wies K. Maruyama nach. Nitrosobenzol oder p-Nitrosotoluol wurden mit Phenyl- oder p-Tolylmagnesiumbromid bei -78°C im Molverhältnis 1:1 bis 1:5 gemischt. Dabei wurde die Lösung



plötzlich braun, und es konnten die starken Elektronenspinresonanz-Signale der Radikale (1) und (2) beobachtet werden. / Bull. chem. Soc. Japan 37, 1013 (1964) — Kr. [Rd 123]

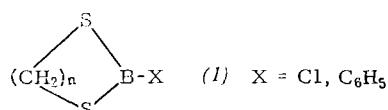
Monomeres FCN erhielten *F. S. Fawcett* und *R. D. Lipscomb* durch Pyrolyse von $(FCN)_3$ bei $1300\text{ }^{\circ}\text{C}/50\text{ Torr}$ (Ausbeute: > 50 %). Das Trimere wird durch einen Lichtbogen geleitet; anschließend werden die Reaktionsprodukte abgeschreckt.

und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgefangen. Neben FCN, $F_p = -82^\circ\text{C}$, $K_p = -46,2^\circ\text{C}$, bilden sich u.a. F_3CCN , CF_4 und C_2F_4 . Bei Zimmertemperatur polymerisiert flüssiges FCN schnell zu $(\text{FCN})_3$ und einer hochschmelzenden, wasserempfindlichen Substanz. In der Gasphase bei 1 atm und Zimmertemperatur ist ein Teil des freien FCN noch nach einigen Wochen vorhanden. FCN kann zur Explosion gebracht werden. / J. Amer. chem. Soc. 86, 2576 (1964) / --Kr. [Rd 124]

Die vollständige Trennung der Nucleosidmonophosphate aus RNS und DNS gelang K. Randerath durch zweidimensionale Dünnschichtchromatographie an einer mit Polyäthylenimin imprägnierten Celluloseschicht, die als Anionenaustauscher wirkt. Die Entwicklung mit 1 N HCOOH und 60-proz. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung ermöglicht nicht nur die Unterscheidung zwischen AMP, GMP, CMP und UMP (TMP) sowie deren Desoxy-Derivaten, sondern auch die Trennung der isomeren 2'- und 3'-Purin-nucleotide. Für diese Trennungen benötigt man nur 2 Std. / Experientia (Basel) 20, 406 (1964) / --Re. [Rd 132]

Über die Synthese von Nitrilen aus α -Chloräthern und NaCN berichten P. A. Argabright und D. W. Hall. In Kohlenwasserstoffen und Äthern reagieren α -Chloräther nicht mit KCN oder NaCN. Sie setzen sich aber in protonfreien Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid lebhaft um. Beispiele: Methoxyacetonitril, $K_p = 111^\circ\text{C}/624$ Torr, 62 % Ausbeute; Bis-(cyanmethyl)-äther, $F_p = 38-39^\circ\text{C}$, 90 % (isoliert 30 %). / Chem. and Ind. 1964, 1365 / --Ma. [Rd 126]

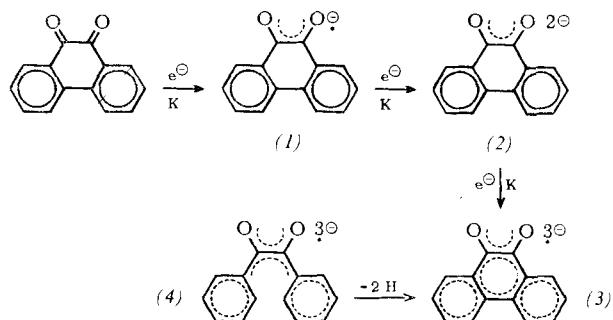
Über Herstellung und Eigenschaften schwefelhaltiger Bor-Heterocyclen berichten A. Finch und J. Pearn. Verbindungen des Typs (1) wurden durch Zusatz des geeigneten Dithiols zu



BCl_3 oder Phenylbordichlorid in CH_2Cl_2 bei -80°C und Erwärmen auf Raumtemperatur hergestellt. Sie sind leicht hydrolyserbar und O_2 -empfindlich, aber bei Raumtemperatur und mehrstündigem Erhitzen auf 100°C beständig. Beispiele: 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan ($n = 2$), $K_p = 24-25^\circ\text{C}/0,1$ Torr, Ausbeute 88 %; 2-Chlor-1,3,2-dithiaborinan ($n = 3$), $K_p = 56-58^\circ\text{C}/0,2$ Torr, 80 %; 2-Phenyl-1,3,2-dithiaborolan ($n = 2$), $K_p = 97-98^\circ\text{C}/0,1$ Torr, 92 %; 2-Phenyl-1,3,2-dithiaborinan ($n = 3$), $K_p = 109-110^\circ\text{C}/0,05$ Torr, 90 %. / Tetrahedron 20, 173 (1964) / --Ma. [Rd 128]

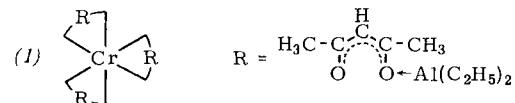
Einen ungewöhnlich hohen H/D-Isotopieeffekt von 24,2 entdeckten L. Funderburk und E. S. Lewis bei der Protonüberführung von (deuteriertem) 2-Nitro-propan auf 2,4,6-Kollidin als Acceptor. Es handelt sich um eine durch sterische Hinderung gebremste Säure-Base-Reaktion, die bei Raumtemperatur bequem verfolgt werden kann. Dazu wurde die Konzentrationsabnahme zugesetzten Jods, das in einer der Anionisierung nachgeschalteten raschen Folgereaktion verbraucht wird, spektrophotometrisch in t-Butanol/Wasser bei $24,88^\circ\text{C}$ gemessen. Dieser Isotopieeffekt, der über dem höchsten bisher beobachteten ($k_H/k_D = 16$) und dem maximalen nach der klassischen Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit liegt ($k_H/k_D = 17$), ist nach Ansicht der Autoren durch quantenmechanisches Tunneln zu erklären. Es ist bekannt, daß Kompressionsenergien sehr stark von Abstandsänderungen abhängen. Da die hier untersuchte Reaktion einen sehr weitgehend von Kompressionsenergien geprägten Übergangszustand besitzt, muß ihr Energieprofil sehr schlank und hoch sein. Damit sind ideale Voraussetzungen für die Beobachtung des Tunneleffekts gegeben. / J. Amer. chem. Soc. 86, 2531 (1964) / --Eb. [Rd 191]

Ein neuartiges Radikal-Trianion fand N. L. Bauld bei der Einwirkung von Kalium auf Phenanthrenchinon. Über das Radikal-Monoanion (1) entstand zunächst das Dianion (2), das schließlich zum Radikal-Trianion (3) „elektroniert“ wird. (3) ist purpur, $\lambda_{\text{max}} = 555$ und $410 \mu\text{m}$, zeigt den einer dreisäurigen Base entsprechenden Säuretitrationssignal des ungepaarten Elektrons. Das dritte Elektron wird leicht an reduzierbare Stoffe abgegeben. Man kommt zur Stufe des Dianions (2) zurück, das sich mit Benzoylchlorid zu 9,10-Dibenzoyloxyphenanthren abfangen läßt (Ausbeute 70 %). Das Trianion (3) entsteht auch aus dem Radikal-Trianion (4) des Benzils, das aus einer cis-Konfiguration heraus spontan zwei ortho-ständige H-Atome verliert.



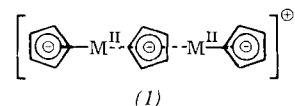
MO-Überlegungen ergeben, daß sich die beiden Extralelektronen von (2) in einem nichtbindenden Orbital der 1,2-Diketo-Gruppierung befinden. Dagegen sollte das dritte Elektron in einem die aromatischen Kerne umfassenden Orbital mit hoher Spindichte in den vier Positionen σ und p zur Diketo-Kette verteilt sein. Die Aufspaltung des ESR-Signals in 5 Linien bestätigt diese Erwartung. / J. Amer. chem. Soc. 86, 3894 (1964) / --Eb. [Rd 194]

Überwiegend 1,2-Polybutadien entsteht aus Butadien mit dem löslichen Komplexkatalysator (1) aus Chromacetyletonat und Triäthylaluminium, wie C. E. H. Bawn, A. M. North und J. S. Walker fanden. Durch Änderung des Komponentenverhältnisses und der Alterungszeit des Katalysators kann



syndiotaktisches oder isotaktisches 1,2-Polybutadien, oder eine Mischung beider erhalten werden. Beispielsweise entsteht bei einem Molverhältnis Triäthylaluminium/Chromacetyletonat = 11,6:1 bei 30°C ein Polybutadien, in dem durch IR-Analyse 12 % cis-1,4- ($15,8 \mu\text{m}$), 18 % trans-1,4- ($10,3 \mu\text{m}$) und 70 % 1,2- ($11,0 \mu\text{m}$) Verknüpfungen festgestellt wurden. Der frisch hergestellte Katalysator liefert syndiotaktisches 1,2-Polybutadien. Der Wachstumsprozeß verläuft nach der 1. Ordnung bezogen auf das Monomere. Die Zahl der aktiven Stellen bleibt während der Polymerisation konstant. / Polymer 5, 419 (1964) / --Hl. [Rd 184]

„Tripeldecker-Sandwich-Verbindungen“ aus Ferrocen und Nickelocen fanden E. Schumacher und R. Taubenest bei der massenspektrometrischen Untersuchung dieser Verbindungen. Diese bilden sich vermutlich durch Ion-Molekül-Asso-



ziation $\text{MCp}^{\oplus} + \text{MCp}_2 \rightarrow [\text{M}_2\text{Cp}_3]^{\oplus}$ (1) ($\text{M} = \text{Fe, Ni}; \text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) in der Ionenquelle des Massenspektrometers. Auch Banden, die „gemischten Tripeldeckern“ $[\text{FeNiCp}_3]^{\oplus}$ zuzuschreiben sind, wurden gefunden. / Helv. chim. Acta 47, 1525 (1964) / --Hz. [Rd 169]