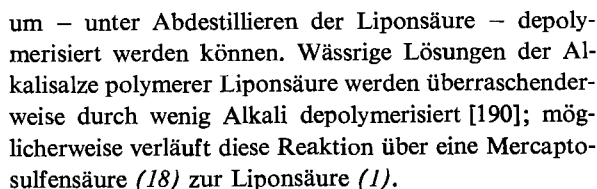


[189] *U. Schmidt* u. *P. Grafen*, Chem. Ber. 92, 1177 (1959); DBP 1134370 (4. April 1958), E. Merck, Erf.: *U. Schmidt*; *Y. Deguchi*, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 80, 933 (1960); *D. S. Acker*, J. org. Chemistry 28, 2533 (1963).



[190] R. C. Thomas u. L. J. Reed, J. Amer. chem. Soc. 78, 6148 (1956).

911

Die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen wurden durch Kondensation entsprechend substituierter o-Phenylendiamine mit überschüssiger Trifluoressigsäure bei 80–100°C oder durch Substitution von 2-Trifluormethylbenzimidazol (1) hergestellt [6]. Die Verbindung (6) erhält man durch Bromierung (zweifacher molarer Brom-Überschuß) von (1) in siedendem H₂O. Die Verbindung (7) bildet sich bei der Nitrierung von (1) mit HNO₃ (d = 1,52; 60–70°C, umkristallisiert aus Xylol; Ausbeute 60%). Verbindung (10) erhält man durch Umsatz des Na-Salzes von (4) mit CH₃I in Acetonitril bei 50°C.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 39]

[1] Eine ähnliche Beziehung zwischen Halbneutralisationspotential und Hemmung der Hill-Reaktion wurde kürzlich bei substituierten Phenylamiden beobachtet: N. D. Camper u. D. E. Moreland, *Biochim. biophysica Acta* 94, 383 (1965).

[2] A. Trebst u. E. Pistorius, *Z. Naturforsch.* 20b, 143 (1965).

[3] Der Versuchsansatz (3 ml) enthielt Chloroplastenfragmente (P₁₅₁ aus Spinat [4]) mit 0,2 mg Chlorophyll, 80 µMol Trispuffer (pH = 8), 5 µMol MgCl₂, 10 µMol Kaliumphosphat, 10 µMol ADP und 20 µMol K₃[Fe(CN)₆] oder 0,3 µMol Vitamin K₃. Belichtung 15 min mit 35000 Lux unter N₂. Die O₂-Entwicklung wurde manometrisch, die ATP-Bildung enzymatisch mit Phosphoglyceratkinase, Triosephosphat-dehydrogenase, Phosphoglycerinsäure und NADH₂ bestimmt. Absolutwert der Sauerstoffentwicklung ohne Hemmstoff: 1300 mm³ O₂ pro mg Chlorophyll und Stunde.

[4] M. B. Allen, F. R. Whatley u. D. I. Arnon, *Biochim. biophysica Acta* 32, 32 (1959).

[5] Der im Vergleich zum pK_A-Wert hohe pI₅₀-Wert wird durch die im Vergleich zu (8) größere Lipophilie der Verbindung (9) verursacht. Die Korrelation zwischen pK_A- und pI₅₀-Werten wird allgemein durch Einbeziehung von Verteilungskoeffizienten genauer.

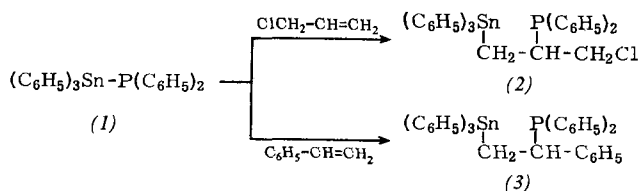
[6] Synthese der Verbindung (5): K. H. Büchel, F. Korte u. R. B. Beechey, *Angew. Chem.* 77, 814 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 788 (1965).

Addition von Triphenylstannyl-diphenylphosphin an Mehrfachbindungen

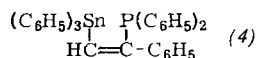
Von Dr. H. Schumann, Dr. P. Jutzi und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

In siedendem Benzol reagiert Triphenylstannyl-diphenylphosphin (1) [1] mit Allylchlorid oder Styrol unter Bildung von 1-Triphenylstannyl-2-diphenylphosphino-3-chlorpropan (2), Fp = 39°C, bzw. 1-Triphenylstannyl-2-phenyl-2-diphenylphosphino-äthan (3), Fp = 59°C.



Mit Phenylacetylen bleibt die Reaktion auch bei großem Überschuß an (1) auf der Stufe des 1-Triphenylstannyl-2-phenyl-2-diphenylphosphino-äthylens (4), Fp = 45°C, stehen.



Die Verbindungen (2), (3) und (4) lassen sich nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum leicht aus Pentan kristallisieren (Anreiben) und aus Benzol/Pentan umkristallisieren. Nicht umgesetztes (1) wird vorher durch längeres Rühren unter Luftzutritt zu unlöslichem Triphenylstannyl-diphenylphosphinat oxydiert und durch Absaugen entfernt.

In Analogie zur Hydrostannierung [2] nehmen wir einen radikalischen Reaktionsverlauf an. Dafür spricht auch die beachtliche Ausbeuteerhöhung nach Zusatz geringer Mengen von Azoisobuttersäurenitril:

(2): 26% → 65%, (3): 16% → 68% und (4): 21% → 78%.

Isomerengemische wurden bei den Umsetzungen auch mit Hilfe chromatographischer Methoden nicht gefunden. Die angegebenen Strukturen sind aus der Überlegung abgeleitet, daß der voluminösere Triphenylstannylrest an der olefinischen Doppelbindung das endständige Kohlenstoffatom bevorzugt. IR- und NMR-Spektroskopie ergaben keinen Strukturbeweis. Die erstaunlich hohe Löslichkeit von (2), (3) und (4) in Benzol, Pyridin und Schwefelkohlenstoff reichte nicht aus, um bei ¹H-NMR-Messungen die mit Sn und P koppelnden Protonen der aliphatischen C-Atome neben den 25 bzw. 30 Protonen der Phenylkerne zu erkennen. Auch die durch zahlreiche Kopplungen äußerst komplizierten Sn- und P-NMR-Spektren konnten nicht gedeutet werden. Eine endgültige Klärung dürfte erst die in Angriff genommene Röntgenstrukturuntersuchung bringen.

Eingegangen am 12. Juli 1965 [Z 50]

[1] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, *J. organomet. Chemistry* 2, 159 (1964).

[2] W. P. Neumann, *Angew. Chem.* 76, 849 (1964).

β,β,β-Trichloräthylalkohol als Phosphorsäure-Schutzgruppe bei der Synthese von Mononucleotiden

Von Dr. F. Eckstein

Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen

Um bei der Darstellung von Mononucleotiden die Bildung von Diestern zu vermeiden, kondensiert man das zu phosphorylierende Nucleosid mit einem Phosphorsäure-monoester, dessen Estergruppe leicht abgespalten werden kann. Wir fanden, daß der Phosphorsäure-β,β,β-trichloräthylester (1) [1] im sauren und alkalischen Bereich beständig ist und sich durch Reduktion spalten läßt. Man erhält ihn durch Umsetzung (2,5 Std., 60°C) von β,β,β-Trichloräthanol und Tris-triäthylammoniumphosphat mit Trichloracetonitril als Kondensationsmittel [2] (Molverhältnis der Komponenten: 20:1:20). Man isoliert den sauren Ester durch Überführen in das Cyclohexylammoniumsalz und Umkristallisieren aus Dioxan/Äthanol (1:1). Der Schmelzpunkt des Cyclohexylammoniumsalzes beträgt 194–199°C. Die Ausbeute beträgt 46%.

Wir kondensierten 3'-O-Acetylthymidin (2) oder 3'-O-Benzoylthymidin (3) (Fp = 96–100°C) und (1) in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin (72 Std., Raumtemperatur, Molverhältnis der Komponenten: 1:2,5:5). Nach Aufarbeitung durch Chromatographie an einer 0,2 cm dicken Kieselgelplatte (Kieselgel PF 254 Merck, Chloroform/Methanol = 6:4) erhielten wir die Ester (2a) und (3a). Die Ausbeuten betrugen 90 bzw. 75%. Ihre Cyclohexylammoniumsalze schmelzen bei 120–124°C bzw. 236–238°C. Den Ester (2a) erhält man auch aus 3'-O-Acetylthymidin-5'-phosphorsäure (4) und β,β,β-Trichloräthanol in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin (72 Std., Raumtemperatur, Molverhältnis der Komponenten 1:5:5, Ausbeute: 80%).

Thymidin-5'-phosphorsäure (5) und β,β,β-Trichloräthanol liefert bei Kondensation mit Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin (72 Std., Raumtemperatur, Molverhältnis der Komponenten 1:21:10) den Ester (6) mit 52% Ausbeute. Das Cyclohexylammoniumsalz schmilzt bei 207–210°C.

Die Nucleosid-phosphorsäure-β,β,β-trichloräthylester sind in Pyridin in Gegenwart eines 5-molaren Überschusses an Di-