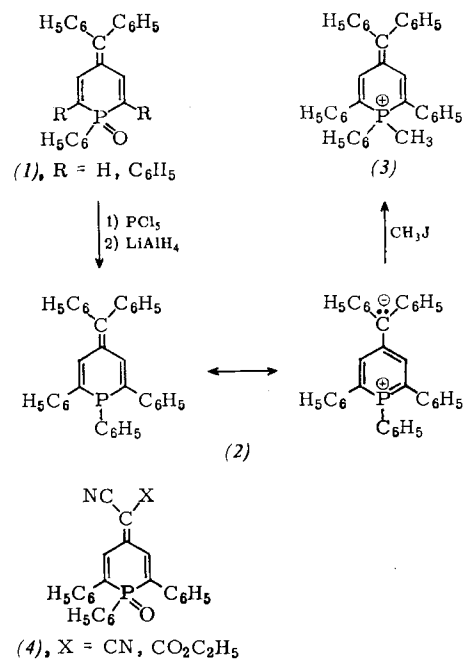
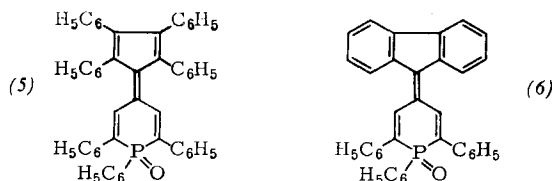


Unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation reagieren 1-Phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxide in Benzol oder CHCl_3 in Gegenwart katalytischer Mengen Äthyl-dicyclohexylamin mit Cyanessigester und Malonsäuredinitril zu (4) ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{Fp} = 205\text{--}206^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 277, 374 \text{ m}\mu$, Ausb. 54 %; $\text{X} = \text{CN}$, $\text{Fp} = 259$ bis 260°C , $\lambda_{\text{max}} = 285, 388 \text{ m}\mu$, Ausb. 31 %). Mit Malonsäuredinitril bildet sich darüber hinaus in 40- bis 60-proz. Ausbeute das Phosphor-Analoge eines Chinodimethans durch Ersatz der $\text{P}=\text{O}$ - durch die $\text{P}=\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe in (4), $\text{X} = \text{CN}$ (tiefrote Blättchen mit grünem Metallglanz, $\text{Fp} = 185\text{--}187^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 361, 533,5 \text{ m}\mu$).



Das aus 1,2,6-Triphenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-4-on-1-oxid mit PCl_5 leicht darzustellende 4,4-Dichlor-Derivat ($\text{Fp} = 128\text{--}131^\circ\text{C}$, Ausb. 70 %), läßt sich mit Cyclopentadienen, z. B. 1,2,3,4-Tetraphenylcyclopentadien oder Fluoren bei $170\text{--}180^\circ\text{C}$ in der Schmelze, direkt zu den fulvenoiden 4-Cyclopentadienylyden-1-phenyl-phosphacyclohexa-2,5-dien-P-oxiden (5) ($\text{Fp} = 261\text{--}263^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 321, 443,5 \text{ m}\mu$, gelb-olivgrüne Nadeln, Ausb. 76 %) bzw. (6) ($\text{Fp} = 264$ bis 266°C , $\lambda_{\text{max}} = 316, 432 \text{ m}\mu$, orangefarbene Blättchen, Ausb. 40 %), kondensieren. Als Nebenprodukt entsteht stets 3,4,5,3',4',5'-Hexaphenyl-4,4'-diphospha-bi(cyclo-2,5-dien-1-yliden) (11). (7) wurde über das P,P-Dichlorid mit LiAlH_4 zum 4-(9-Fluorenylyden)-phosphacyclohexa-2,5-dien ($\text{Fp} = 223\text{--}225^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 322, 458 \text{ m}\mu$) reduziert.



Inwieweit in den fulvenoiden Phosphacyclohexadienen der dipolaren Phosphabenzol-Grenzstruktur – unterstützt durch die Aromatisierungstendenz des Cyclopentadienylyden-Rests – größeres Gewicht als in (2) zukommt, ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

Eingegangen am 19. April 1966 [Z 205b]

[1] G. Märkl u. H. Olbrich, Angew. Chem. 78, 598 (1966), Angew. Chem. internat. Edit. 5, Juniheft (1966).

Eine neue Synthese des Bullvalen-Systems

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Grimme,
Dr. W. Meckel und cand. chem. H. J. Riebel

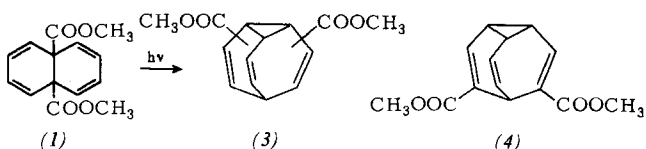
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

und Dr. J. F. M. Oth

Union Carbide European Research Associates
Brüssel (Belgien)

Die Thermolyse ($80\text{--}90^\circ\text{C}$) von cis-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäuredimethylester (1) [1] liefert ein komplexes Gemisch von isomeren 9,10-Dihydronaphthalindicarbonsäureestern, ohne daß sich bisher ein sicherer Anhaltspunkt für das Auftreten einer Cyclodecapentaen-Zwischenstufe ergab. Wir prüften jetzt das photochemische Verhalten von (1) sowie das des cis-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäureanhydrids (2) [1].

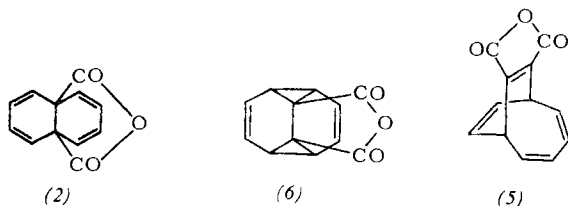
Bei der Bestrahlung von (1) mit einer Hg-Niederdrucklampe [2] in Methanol entsteht neben 2,6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester und einigen nicht rein isolierten Produkten ein Photoisomeres vom $\text{Fp} = 135\text{--}136^\circ\text{C}$ (10 % Ausbeute, UV-Spektrum: Endabsorption mit Schultern bei $222 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8800$) und $245 \text{ m}\mu = 6300$ in CH_3OH). Das NMR-Spektrum dieser Substanz erweist sich als temperaturabhängig, was auf ein Molekül mit fluktuierender Struktur deutet.



Bei 30°C zeigt das NMR-Spektrum lediglich ein scharfes Singulett bei $\tau = 6,3$ sowie zwei sehr breite Banden bei $\tau = 4,3$ und $\tau = 6,4$ (Halbwertsbreite je etwa 100 Hz) mit den relativen Intensitäten 6:4:4. Um maximale Auflösung zu erreichen, war Abkühlung auf -50°C erforderlich. Bei dieser Temperatur erscheinen an Stelle der breiten Banden ein symmetrisches Signal bei $\tau = 2,75$ (2 olefinische Protonen), ein verbreitertes Dublett, zentriert bei $\tau = 4,08$ (2 weitere olefinische Protonen), ein verbreitertes Dublett bei $\tau = 5,78$ (ca. 0,8 Protonen), ein Multiplett, zentriert bei $\tau = 6,60$ (ca. 0,7 Protonen), sowie ein wenig aufgelöstes Signal, zentriert bei $\tau = 7,35$ (ca. 2,5 Protonen). Daneben findet sich ein gegenüber dem Spektrum bei 30°C nahezu unverändertes scharfes Signal bei $\tau = 6,20$, das den sechs Methylprotonen der Estergruppen zuzuordnen ist. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren mit Ausnahme des Singuletts der Methylprotonen sämtliche Signale zunächst zu den bei Raumtemperatur beobachteten beiden breiten Banden und dann (oberhalb 55°C) zu einem einzigen Signal bei $\tau = 5,25$ (Halbwertsbreite bei 100°C : $4,5 \text{ Hz}$). Eine derartige Temperaturabhängigkeit des Spektrums beweist für das Photoisomere die Bullvalenstruktur (3). Aus den Signalintensitäten im Tieftemperatur-Spektrum geht hervor, daß von den zwölf möglichen stellungs-isomeren Bullvalendicarbonsäuredimethylestern nur solche (maximal vier Isomere) mit den Estergruppen an den Doppelbindungen vorhanden sind. Wie analog zur Analyse der Spektren von Bullvalencarbonsäuremethylester [3] und von zwei disubstituierten Bullvalenen [4] abgeleitet werden kann, herrscht das Isomere (4) im Gleichgewicht vor (Mindestanteil 75 %).

cis-9,10-Dihydronaphthalin-9,10-dicarbonsäureanhydrid (2) wandelt sich bei Belichtung (Hg-Niederdrucklampe) in Äther hauptsächlich in zwei photoisomere Anhydride (A und B) um. Die bisher nur mit etwa 90 % Reinheit erhaltene Verbindung A ist nach ihrem sehr einfachen NMR-Spektrum (bei 30°C nur ein Signal bei $\tau = 5,38$) Bullvalendicarbonsäureanhydrid. Für diese Struktur spricht außerdem, daß A bei der Umsetzung mit methanolischer HCl und danach mit Diazomethan Bullvalendicarbonsäuredimethylester (3) ergibt. Das Isomere B vom $\text{Fp} = 182\text{--}183^\circ\text{C}$ [UV-Spektrum mit $\lambda_{\text{max}} =$

255m μ ($\epsilon=9100$) und Schulter bei 310m μ ($\epsilon=1400$) in CH₃OH] zeigt im NMR-Spektrum ein Dublett bei $\tau = 2,47$ (2 Protonen), ein symmetrisches Multiplett, zentriert bei $\tau = 4,22$ (4 Protonen), und ein komplexes Multiplett bei $\tau = 6,35$ (2 Protonen). Da die drei Absorptionen vier Paaren jeweils gleicher Protonen zuzuschreiben sind, muß ein symmetrisches Molekül vorliegen. Die beobachtete Multiplizität der Signale macht für B die Bicyclo[4.2.2]decatetraen-Struktur (5) wahrscheinlich, doch steht der endgültige Konstitutionsbeweis noch aus.



(5) könnte durch eine photochemisch induzierte Isomerisierung (4 + 4 Cycloaddition^[5]) von (2) zum tetracyclischen System (6) und durch dessen Umlagerung im Sinne einer Retrosynthese entstehen^[6].

Eingegangen am 9. Mai 1966 [Z 222]

[1] E. Vogel, W. Meckel u. W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 643 (1964).

[2] Modell NK 3/12, Quarzlampen-Gesellschaft m.b.H., Hanau.

[3] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merényi, unveröffentlicht.

[4] J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel u. G. Schröder, Tetrahedron Letters, im Druck.

[5] Vgl. hierzu die von R. Hoffmann u. R. B. Woodward quantenmechanisch abgeleiteten Auswahlregeln für synchron verlaufende Cycloadditionen: J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

[6] Nach Abschluß dieser Untersuchung erhielten wir davon Kenntnis, daß im Arbeitskreis von W. von E. Doering cis-9,10-Dihydronaphthalin photochemisch zum Bullvalen isomerisiert werden konnte.

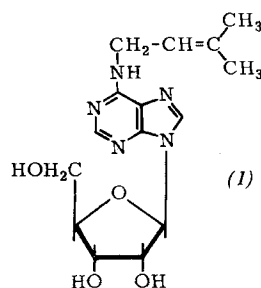
Struktur eines ungewöhnlichen Nucleosids aus serin-spezifischer Transfer-Ribonucleinsäure [1]

Von Prof. Dr. K. Biemann und Dr. S. Tsunakawa
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge,
Massachusetts (USA)

Dr. J. Sonnenbichler
Max-Planck-Institut für Biochemie, München

Dr. H. Feldmann, Dr. D. Dütting und Prof. Dr. H. G. Zachau
Institut für Genetik der Universität Köln

Unmittelbar benachbart zum wahrscheinlichen Anticodon der serin-spezifischen tRNS^[2], deren Primärstruktur kürzlich aufgeklärt werden konnte^[3], wurde ein als iPA bezeichnetes seltenes Nucleosid gefunden. Es hat in fünf Lösungsmittelsystemen R_f-Werte von 0,8–0,9 und besitzt ein adenosin-ähnliches UV-Spektrum ($\lambda_{\max} = 265$ m μ oder 269 m μ bei pH = 2 bzw. pH = 7–12)^[4]. Bei der Behandlung mit Säure (1 N HCl, 30 min, 100 °C) entstehen zwei Umwandlungs-



produkte A und B mit R_f = 0,57 bzw. 0,73 in n-Butanol/H₂O/konz. NH₄OH (86:14:5). Im folgenden werden die Experimente näher beschrieben, die die Struktur von iPA als N(6)-(γ,γ-Dimethylallyl)-adenosin (1) beweisen.

Ein hochaufgelöstes Massenspektrum^[5] ergab die Bruttoformel C₁₅H₂₁N₅O₄. Die Häufigkeit von Ionen, die fünf Stickstoffatome aber keinen Sauerstoff enthalten, insbesondere C₅H₅N₅ und C₁₀H₁₃N₅, deutete auf ein substituiertes Adeninpentosid. Die Anwesenheit von stickstoff-freien Ionen, vor allem C₅H₉O₄, zeigte, daß sich alle Sauerstoffatome im Kohlenhydrat-Teil befinden. iPA mußte also ein Adenosinderivat sein, das im Basenteil mit fünf Kohlenstoffatomen substituiert ist. Das Auftreten von Ionen des Typs C_nH_mN⁺ bis zu (C₅H₉NH)⁺ spricht für einen C₅-Alkenyl- oder Cyclopentyl-Substituenten an der Aminogruppe N(6), der nach der Ionisierung als Ganzes eliminiert werden kann. Zwischen beiden Möglichkeiten konnte auf Grund der Bruchstücke unterschieden werden, die sich vom C₁₀H₁₃N₅-Ion (das dem unter Elektronenbeschuß gebildeten Basenfragment entspricht^[6]) ableiten.

Die geringe Intensität der C₈H₈ oder ⁹N₅-Ionen deutet darauf hin, daß die Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen (als C₂H₅ oder C₂H₄) viel weniger bevorzugt ist als der Verlust von einem, drei oder mehr Kohlenstoffatomen. Das schließt einen Cyclopentyl-Substituenten aus und deutet auf eine Isopentenylgruppe. Die Lage der Doppelbindung wurde durch NMR-Spektroskopie geklärt^[7]. Das Spektrum zeigt die Signale der zwei aromatischen Adenosin-Wasserstoffe in unveränderter Lage bei 8,1 und 8,3 ppm (relative Intensität je 1). Das Signal bei 8,1 ppm ist der Resonanz eines Amidin-Wasserstoffs überlagert, der langsam gegen Deuterium ausgetauscht wird (relative Intensität 1); daraus darf auf eine zusätzliche Substitution am gleichen Stickstoffatom geschlossen werden, d. h. auf eine Substitution der NH₂-Gruppe in 6-Stellung durch den Isopentenylrest. Bei 5,94 ppm (Intensität 1) und 3,84 ppm (Intensität 2) erscheinen wie beim Adenosin die Signale für die 1'- und 5'-Wasserstoffe der Ribose. Der Bereich von 4,1–5,6 ppm ist wegen der starken Absorption des Lösungsmittels nicht analysierbar. Wesentlich ist das Auftreten eines scharfen Signals bei 1,73 ppm (Intensität 6), durch welches das Vorliegen einer 2,2-Dimethylvinylgruppierung im Isopentenylrest bewiesen wird.

Das Umwandlungsprodukt A hat die (massenspektrometrisch ermittelte) Zusammensetzung C₁₀H₁₃N₅. Die Unterschiede zwischen der Intensität der C₅H₅N₅-Ionen in diesem Spektrum und in dem von iPA, besonders die geringere Intensität des C₅H₅N₅-Ions, macht das Vorliegen einer Seitenkette am Aminostickstoff weniger wahrscheinlich. Säurekatalysierte Cyclisierung der Seitenkette mit dem Adenin-Ring würde diesem Spektrum besser entsprechen. Produkt B hat die Zusammensetzung C₁₀H₁₅N₅O, d. h. es ist ein Hydratisierungsprodukt des Basenanteils von iPA. Die hohe Intensität des C₃H₇O⁺-Ions deutet auf Wasseranlagerung an die Doppelbindung hin, unter Bildung einer C(OH)(CH₃)₂-Gruppierung. Dies wird noch wahrscheinlicher durch die Anwesenheit von Ionen (C₉H₁₂N₅O und C₇H₈N₅), die dem Verlust einer Methyl- bzw. Dimethylcarbinol-Gruppe entsprechen.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit wurde iPA aus unfractionierter tRNS isoliert, in seiner Struktur aufgeklärt und synthetisiert^[8].

Es ist von Interesse, daß das pflanzliche Wachstumshormon Zeatin ein N(6)-(γ-Methyl-γ-hydroxymethyl-allyl)-adenin ist^[9] und daß auch N(6)-(γ,γ-Dimethylallyl)-adenin Wachstumswirkung zeigt^[10].

Eingegangen am 5. Mai 1966 [Z 217]

[1] X. Mitteilung über serin-spezifische Transfer-Ribonucleinsäuren. — IX. Mitteilung: H. G. Zachau, D. Dütting u. H. Feldmann in: Structure and Function of Genetic Elements. Symposium der Federation of European Biochemical Societies, Warschau 1966. Academic Press, im Druck.

[2] Abkürzungen: tRNS = Transfer-Ribonucleinsäure; iPA = N(6)-Isopentenyl-adenosin = N(6)-(γ,γ-Dimethylallyl)-adenosin.

[3] H. G. Zachau, D. Dütting u. H. Feldmann, Angew. Chem. 78, 392 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 422 (1966).