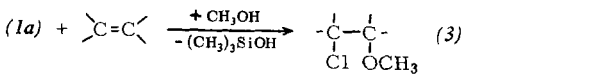
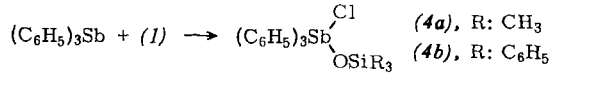


rit[3] zu β-Chlor-methyläthern *(3)*. Aus 1-Hepten wurde 1-Chlor-2-methoxyheptan und aus Cyclohexen 1-Chlor-2-methoxycyclohexan gewonnen.

*(1a)* und *(1b)* machen aus Jodidlösungen die äquivalente Jodmenge frei. Als Nachweisreaktion für die Hypochlorite ist besonders die schon unter 0 °C sehr schnell und mit guter Ausbeute ablaufende elektrophile Addition an Triorgano-Derivate der Elemente der 5. Hauptgruppe geeignet. So werden aus *(1a)* und *(1b)* mit $Sb(C_6H_5)_3$ die Stibinoheterosiloxane *(4a)* (Fp = 89–90 °C, aus Pentan; Ausb. 70 %) und



*(4b)* (Fp > 200 °C (Zers.), aus Benzol/Pentan, Ausb. 84 %) erhalten. Mit Triphenylarsen bilden sich die *(4)* analogen Arsen-Verbindungen.

Eingegangen am 20. Juni 1966 [Z 265]

[1] *K. L. Berry*, US-Pat. 2692887 (1952), Chem. Abstr. *49*, 13290 (1955).

[2] *M. S. Malinovski* u. *M. K. Romantsevich*, Ž. obšč. Chim. *27*, 1873 (1957); Chem. Abstr. *52*, 4471 (1958).

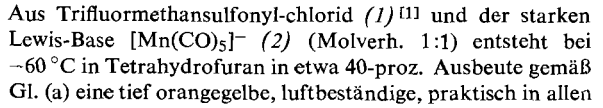
[3] *M. Anbar* u. *D. Ginsburg*, Chem. Reviews *54*, 925 (1954); *C. F. Irwin* u. *G. F. Hennion*, J. Amer. chem. Soc. *63*, 858 (1941).

## Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan

Von Dr. E. Lindner und cand. chem. H. Weber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Aus Trifluormethansulfonyl-chlorid *(1)*[1] und der starken Lewis-Base $[Mn(CO)_5]^-$ *(2)* (Molverh. 1:1) entsteht bei −60 °C in Tetrahydrofuran in etwa 40-proz. Ausbeute gemäß Gl. (a) eine tief orangegelbe, luftbeständige, praktisch in allen



organischen Lösungsmitteln lösliche, zwischen 50 und 53 °C schmelzende diamagnetische Verbindung. Auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums handelt es sich um das Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan *(3)*. Als Nebenprodukt erhält man stets $ClMn(CO)_5$, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit in Diäthyläther von *(3)* getrennt werden kann.

Verwendet man $FSO_2Cl$ an Stelle von *(1)*, mit dem im Vergleich zur $CF_3$-Gruppe noch elektronegativeren Fluor, so kommt es in Gegenwart von *(2)* zur Spaltung in $SO_2$, $F^-$ und $Cl^+$; $Cl^+$ gibt mit *(2)* quantitativ $ClMn(CO)_5$.

Das IR-Spektrum von *(3)* (in $CH_2Cl_2$) zeigt gemäß einer „Pseudo-$C_{4v}$-Symmetrie" vier sehr kurzwellige CO-Absorptionsbanden: 2158(ss) ($A_1$); 2100(s) ($B_1$); 2045,2041(sst) (E) und 2028(mst) $cm^{-1}$ ($A_1$). Durch Symmetrieerniedrigung wird die an sich IR-verbotene $B_1$-Schwingung aktiv. Die S–O-Valenzschwingungen sind wegen des elektronenanziehenden $CF_3$-Restes im Gegensatz zu denjenigen von $CH_3SO_2Mn(CO)_5$[2] nach kurzen, im Vergleich zu *(1)* indessen ganz erheblich nach langen Wellen verschoben, denn das Mn-Atom stellt für die Metall-Schwefel-Rückgabebindung in *(3)* genügend d-Elektronen zur Verfügung: $\nu_{as}$ = 1217,5(mst); $\nu_s$ = 1089(m) $cm^{-1}$. Dies entspricht einer weitgehenden Lockerung der $(p_\pi-d_\pi)$O–S-Bindung und einer gleichzeitigen Bindungsfestigung der endständigen CO-Gruppen. Die C–F-Frequenzen erscheinen bei 1204(m) und 1154(m) $cm^{-1}$. Die schwache Absorption bei 807 $cm^{-1}$ kann der symmetrischen Valenzschwingung der C–S-Bindung zugeordnet werden (fest in KBr). Im UV-Spektrum zeigt *(3)* bei 280 mμ ein intensives Absorptionsmaximum.

Eingegangen am 21. Juni 1966 [Z 266]

[1] *R. N. Haszeldine* u. *J. M. Kidd*, J. chem. Soc. (London) *1955*, 2901.

[2] *F. A. Hartman* u. *A. Wojcicki*, J. Amer. chem. Soc. *88*, 844 (1966).

## 5'-*O*-Methylthymidin

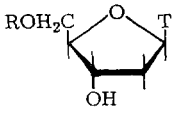
Von Dr. G. Kowollik, Chem.-Ing. K. Gaertner und Dr. habil. P. Langen

Institut für Biochemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

Der direkte nucleophile Ersatz einer primären Sulfonyloxygruppe durch Methoxyl ist bisher nur bei wenigen Pentose-[1] und Hexose-Derivaten[2] gelungen. Wir haben die Methoden (Umsatz des Sulfonyl-Derivates mit konz. $CH_3ONa/CH_3OH$ unter Rückfluß oder im geschlossenen Gefäß bei 100 °C) auf ein Desoxyribonucleosid übertragen.

Aus 5'-*O*-Tosylthymidin *(1)* entstehen unter diesen Bedingungen 5'-*O*-Methylthymidin *(2)* (Ausb. 60 %) und Thymidin *(3)* im Molverhältnis 7:3 bis 8:2. *(2)* kann von *(3)* durch

T: 1-Thyminyl



*(1)*, R: p-$CH_3$-$C_6H_4$-$SO_2$-
*(2)*, R: $CH_3$
*(3)*, R: H

Verteilungschromatographie an Hyflo Super-Cel[3] mit Äthylacetat/Isopropanol/Wasser (12:1:6 v/v) als Laufmittel getrennt und durch Umkristallisation aus 96-proz. Äthanol analysenrein erhalten werden. Wird 3'-*O*-Acetyl-5'-*O*-mesylthymidin analog *(1)* umgesetzt, so entstehen *(2)* und *(3)* in etwa gleicher Menge. (Mesyl = $CH_3-SO_2-$.)

*(2)*: Fp = 170,5 °C; UV-Spektrum ($H_2O$): $\lambda_{max}$ = 265,5 mμ, $\lambda_{min}$ = 234,5 mμ, $\varepsilon_{max}$ = 9500; IR-Spektrum (KBr): 1090 $cm^{-1}$ ($OCH_3$); $R_f$ = 0,63 mit n-Butanol/Wasser/konz. wäßr. $NH_3$ (86:14:15 v/v).

3'-*O*-Acetyl-*(2)*: Fp = 154 °C; $R_f$ = 0,75.

*(2)* wird im Unterschied zu *(3)* durch Uridin-Desoxyuridin-Phosphorylase (EC 2.4.2.3.) oder Thymidin-Phosphorylase (EC 2.4.2.4.) nicht gespalten und hemmt die Spaltung von *(3)* durch diese Enzyme nicht.

Eingegangen am 22. Juni 1966 [Z 270]

[1] *P. A. Levene* u. *A. L. Raymond*, J. biol. Chemistry *102*, 331 (1933); *S. C. Williams* u. *J. K. N. Jones*, Canad. J. Chem. *43*, 3440 (1965).

[2] *P. A. Levene* u. *A. L. Raymond*, J. biol. Chemistry *97*, 751 (1932); *A. K. Mitra*, *D. H. Ball* u. *L. Long*, J. org. Chemistry *27*, 160 (1962).

[3] Produkt der Firma Johns-Manville Corporation. – Zur Arbeitstechnik siehe *G. Etzold* u. *P. Langen*, Chem. Ber. *98*, 1988 (1965).

## *seco*-Anthrachinone nach einem neugefundenen Biosyntheseprinzip[1]

Von Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. F. Hüper

Organisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

und Doz. Dr. D. Gröger und Dr. D. Erge

Deutsche Akademie der Wissenschaften Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle/Saale

Die zehn kürzlich aufgeklärten Farbstoffe aus Mutterkorn, die Ergochrome[1–4], lassen ein neuartiges Biosyntheseprinzip erkennen. Sie bilden eine Naturstoffgruppe von ungewöhnlicher Vollständigkeit, die alle zehn möglichen Dimeren-