

- [1] a) E. Vogel, Angew. Chem. 73, 548 (1961); b) E. Vogel, ibid. 74, 829 (1962); c) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; d) G. J. Fonken u. W. Moran, Chem. and Ind. (London) 1963, 1841; e) K. F. Bangert u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 86, 905 (1964); f) E. Vogel, W. Grimme u. E. Dinné, Tetrahedron Letters 1965, 391; g) E. A. LaLancette u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 87, 1941 (1965); h) W. Grimme, Chem. Ber. 100, 113 (1967); i) S. W. Staley u. T. J. Henry, J. Amer. chem. Soc. 91, 1239 (1969); k) P. Radlick u. W. Fenical, ibid. 91, 1560 (1969).

[2] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 4557 (1960).

[3] Im Gaschromatogramm konnte neben (3) kein *trans*-Dihydroinden nachgewiesen werden.

[4] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

[5] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

[6] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[7] A. C. Cope u. W. A. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 70, 2303 (1948).

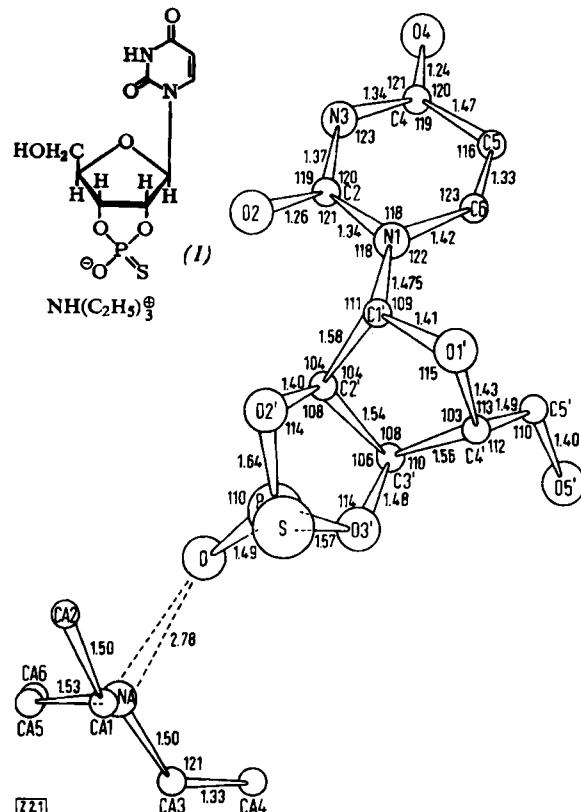


Abb. 1. Kristallstruktur von Triäthylammonium-uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat (I). Projektion auf 001. Standardabweichungen für Bindungsabstände und -winkel sind  $\pm 0.01 \text{ \AA}$  bzw.  $\pm 0.7^\circ$  für Bindungen, die vom Phosphoratom ausgehen, sonst  $\pm 0.02 \text{ \AA}$  bzw.  $\pm 1.0^\circ$ . Die nicht eingezeichneten Bindungsabstände ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) betragen:

P—S	= 1.96	CA3—NA—CA1 = 105
NA—CA1	= 1.53	CA3—NA—CA5 = 111
CA5—CA6	= 1.37	NA—CA1—CA2 = 109
O2'—P—S	= 112	CA1—NA—CA5 = 106
O2'—P—O3'	= 96	NA—CA5—CA6 = 115
O3'—P—S	= 110	C2'—Cl'—O1' = 106
O3'—P—O	= 109	
S—P—O	= 117	

0.23 Å von der Ebene entfernt auf derselben Seite wie das von der Ribose weg orientierte Sauerstoffatom O, während das Schwefelatom unter der Ribose, in *endo*-Stellung, zu liegen kommt.

Die P—S-Bindung hat weitgehend Doppelbindungscharakter<sup>[8]</sup>; der P—O-Bindungsabstand ist für P—O<sup>+</sup><sup>[9]</sup> charakteristisch. Diese Ladungsverteilung wird auch dadurch gekennzeichnet, daß das Kation eindeutig nur dem Sauerstoffatom O gegenüberliegt und der O—N-Abstand mit 2.78 Å der Wasserstoffbrückendistanz entspricht.

Die Stellung des Heterocyclus zur Ribose entspricht der *anti*-Konformation. Der Torsionswinkel um die glykosidische Bindung,  $\varphi_{CN}$ , der als der dihedralen Winkel C-6—N-1—C-1'—C-2' definiert wurde<sup>[10]</sup>, beträgt 128.8°.

Das Triäthylammonium hat fast trigonale Symmetrie. Die Atomabstände C-A5—C-A6 und C-A3—C-A4 (wie auch C-5'—O-5' im Riboserest) sind verkürzt<sup>[11]</sup>, weil die Atome C-A6, C-A4 und O-5' starke thermische Schwingungen ausführen.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [Z 2]

[\*] Dr. W. Saenger und Dr. F. Eckstein  
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin  
Chemische Abteilung  
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] F. Eckstein u. H. Gindl, Chem. Ber. 101, 1670 (1968).

[2] F. Eckstein, FEBS Letters 2, 85 (1968).

[3] F. S. Mathews u. A. Rich, J. molecular Biol. 8, 89 (1964).

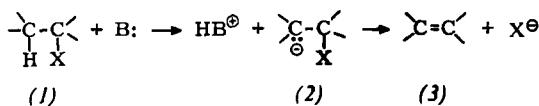
[4] E. Shefter u. K. N. Trueblood, Acta crystallogr. 18, 1067 (1965).

- [5] W. Saenger u. K. H. Scheit, Angew. Chem. 81, 121 (1969);  
Angew. Chem. internat. Edit. 8, 139 (1969).  
[6] M. Sundaralingam u. L. H. Jensen, J. molecular. Biol. 13, 930 (1965).  
[7] T. A. Steitz u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 87, 2488 (1965).  
[8] D. E. C. Corbridge, M. S. Pearson u. C. Walling in E. J. Griffith u. M. Grayson: Phosphorous Chemistry. Interscience, New York 1966, Bd. III, S. 293.  
[9] Siehe [8], Seite 211.  
[10] W. Saenger u. K. H. Scheit, noch unveröffentlicht.  
[11] D. W. J. Cruickshank, Acta crystallogr. 9, 757 (1956).

## Isolierung und Zerfall der Zwischenstufe einer ElcB-Eliminierung

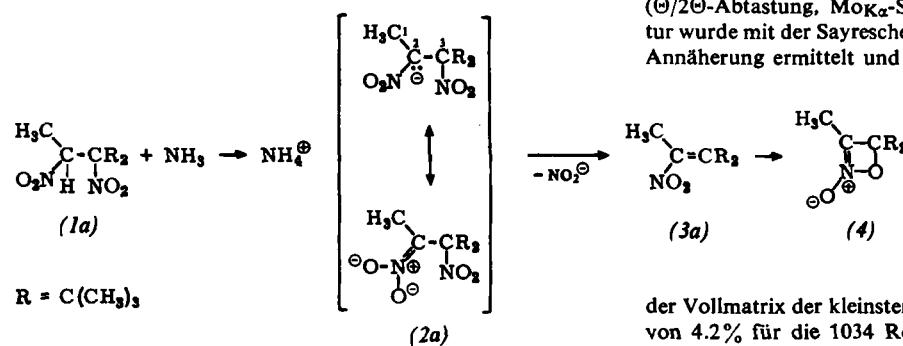
Von A. Berndt <sup>[\*]</sup>

ElcB-Reaktionen sind zweistufige 1,2-Eliminierungen, bei denen im ersten Schritt aus dem Substrat (1) die konjugierte Base (2) gebildet wird, die im zweiten Schritt in einer Reaktion 1. Ordnung zum Eliminierungsprodukt (3) und X<sup>⊖</sup> zerfällt <sup>[1]</sup>.



Bei allen bisherigen Untersuchungen trat (2) in so geringer Konzentration auf, daß ihr Zwischenstufen-Charakter nur indirekt nachgewiesen werden konnte <sup>[2]</sup>. Wir konnten jetzt die konjugierte Base einer 1,2-Eliminierung in Substanz isolieren und die Kinetik ihres Zerfalls in Lösung untersuchen.

Gibt man eine Lösung von (1a) <sup>[3]</sup> in Äther unter Rühren zu einer eisgekühlten gesättigten Lösung von NH<sub>3</sub> in Äther, so fällt nach 5–10 Minuten ein gelbstichig-weißer Niederschlag aus, der auch in anderen aprotischen organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich ist. Die Substanz läßt sich unterhalb 0 °C aus Methanol umkristallisieren und schmilzt bei 85–90 °C. C,H,N-Analyse und die anderen experimentellen Daten sprechen für die Struktur des Ammonium-Salzes der konjugierten Base (2a) (Ammonium-3-tert.-butyl-4,4-dimethyl-2,3-dinitro-2-pentanid), das in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wird. In Methanol zerfällt das NH<sub>4</sub>-Salz von (2a) bei 30 °C innerhalb weniger Minuten in Nitrit und das Olefin (3a), das zu 4,4-Di-tert.-butyl-3-methyl-1-H-1,2-oxazet-N-oxid (4) cyclisiert <sup>[4]</sup>. In Substanz wandelt sich das NH<sub>4</sub>-Salz von (2a) in einigen Wochen in (4) um. Beim Schütteln einer Suspension des Salzes in



Chloroform mit verdünnter Mineralsäure erhält man Produkte, bei denen nur noch die Nitrogruppe an C-3, die bei der Eliminierung als Nitrit abgespalten wird, im Molekül enthalten ist <sup>[5]</sup>. Damit ist gezeigt, daß (2a) noch beide Nitrogruppen enthält.

Übereinstimmend damit weist das IR-Spektrum des Salzes von (2a) (in Nujol) neben der Bande des NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup>-Ions zwei Banden bei 1510 und 1550 cm<sup>−1</sup> im Bereich der asym. Schwin-

gungen von Nitrogruppen auf. Das NMR-Spektrum (in CD<sub>3</sub>OD bei 10 °C) zeigt zwei Singulets bei δ = 2.18 und 1.37 ppm im Flächenverhältnis 1:6.

Die Kinetik des Zerfalls von (2a) wurde NMR-spektroskopisch zwischen 20 und 33 °C in CD<sub>3</sub>OD untersucht. In allen Fällen handelt es sich eindeutig um Reaktionen 1. Ordnung. Die Halbwertszeiten liegen zwischen ca. 10 min bei 20 und ca. 2 min bei 30 °C. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls beträgt 22 ± 5 kcal/mol.

Die ungewöhnliche Stabilität des Ammonium-Salzes von (2a) muß auf sterischer Hinderung beruhen. Bereits bei 2-tert.-Butyl-3,3-dimethyl-1,2-dinitrobutan <sup>[3]</sup>, das nur eine Methylgruppe weniger enthält als (1a), läßt sich unter den gleichen Bedingungen keine Zwischenstufe isolieren.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [Z 7]

[\*] Dr. A. Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität  
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Cornell University Press, New York 1953, S. 423.

[2] D. J. McLennan, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 21, 490 (1967).

[3] A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969).

[4] A. Berndt, Angew. Chem. 80, 666 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 637 (1968).

[5] A. Berndt, noch unveröffentlicht.

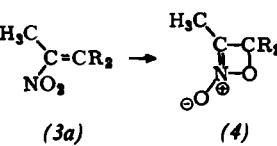
## Struktur des Perchlor-[4]radialens

Von F. P. van Remoortere und F. P. Boer <sup>[\*]</sup>

Die Darstellung von Perchlor-[4]radialen durch thermische Dimerisierung von Perchlorbutatrien wurde unlängst von Heinrich und Roedig beschrieben <sup>[1]</sup>. Den Radialen kommt beträchtliches spektroskopisches und theoretisches Interesse zu: Ihre UV-Spektren zeigen Übergänge von ungewöhnlich niedriger Energie, was für Radialene mit gerader Anzahl (n) von Kohlenstoffatomen im Ring mit einer Erniedrigung der planaren Molekülsymmetrie D<sub>nh</sub> nach D<sub>n</sub><sup>2d</sup> erklärt wird.

Dies wird entweder durch permanente Verformung des Moleküls oder aber durch stark deformierende Schwingungen <sup>[2]</sup> verursacht.

Wir konnten die Struktur von Perchlor-[4]radialen durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichern. Die Verbindung kristallisiert <sup>[3]</sup> in der Raumgruppe Pbcn mit den Gitterparametern a = 14.719 ± 0.007, b = 9.156 ± 0.003 und c = 9.923 ± 0.005 Å und mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Intensitäten von 1528 unabhängigen Reflexen wurden mit einem automatischen Picker-Diffraktometer (Θ/2Θ-Abtastung, MoKα-Strahlung) gemessen. Die Struktur wurde mit der Sayreschen Gleichung <sup>[4]</sup> durch mehrmalige Annäherung ermittelt und das Ergebnis durch Bestimmung



der Vollmatrix der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Faktor von 4.2% für die 1034 Reflexe über dem Untergrund verfeinert (Abb. 1).

Es erweist sich, daß das Molekül von der Planarität stark abweicht und der Symmetrie D<sub>2d</sub> sehr nahe kommt, obwohl die Raumgruppe nur eine zweizählige Drehachse fordert. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Deutung der UV-Spektren von Radialen durch Heilbronner <sup>[2]</sup>. Die Verformung des Moleküls unter Preisgabe der planaren Symmetrie wird vor allem erreicht durch Verbiegen des Vierlings auf einen Raumwinkel von 153.5 ± 0.6°, der für der-