

[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*-Dihydroindolen 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).

Kristallstruktur von Uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat

Von W. Saenger u. F. Eckstein[*]

Wir haben kürzlich Uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat synthetisiert^[1] und eins der beiden Diastereomeren durch Kristallisation isoliert^[2]. Dieses Isomere (1) ist ein Substrat für Pancreas-Ribonuclease mit dem gleichen K_m -Wert wie Uridin-2',3'-cyclophosphat^[2]. In Gegenwart von Methanol wird es von dem Enzym zu Uridin-3'-O-(O-methyl)-thiophosphat umgesetzt, das wir ebenfalls kristallin erhalten haben. Die Kenntnis der absoluten Konfiguration der beiden Verbindungen würde Aussagen über den Ablauf der enzymatischen Methanolyse und Hydrolyse erlauben.

Das Triäthylammoniumsalz von (1) kristallisiert aus Äthanol in Form von Prismen in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einer Elementarzelle der Dimensionen $a = 12.495$, $b = 7.079$, $c = 22.574$ Å. Mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden ca. 1200 Reflexintensitäten gemessen und die Daten für geometrische Faktoren, nicht aber für Absorption korrigiert. Die Struktur des Moleküls wurde nach der Methode des „schweren Atoms“ gelöst. Nach zwei Zyklen isotroper und drei Zyklen anisotroper Vollmatrix-Verfeinerung nach dem Prinzip des kleinsten Quadrats fiel der R-Faktor für die 986 stärksten Reflexe auf 0.094. Abbildung 1 zeigt eine Projektion des Moleküls auf 001.

Die Geometrie des heterocyclischen Ringes ist nicht ungewöhnlich. Die gefundenen Daten stimmen gut mit Werten für 1-Methyluracil^[3] und Uridin-5'-phosphat^[4] überein. Der Ring mit den Substituenten außer C-1' ist planar angeordnet, die maximale Abweichung von der „besten“ Ebene beträgt 0.08 Å.

Bei den bisher untersuchten Nucleosiden war die Riboseeinheit stets stark gewellt: ein Atom ragt aus der Ebene, die durch die anderen vier Atome beschrieben wird, um etwa 0.6 Å^[5,6] heraus. Bei (1) hingegen ist C-3' von der durch C-4', O-1', C-1', C-2' gelegten „besten“ Ebene nur um 0.15 Å entfernt; der Ribosering ist somit fast planar, und die Substituenten an C-1', C-2', C-3' und C-4' sind gestaffelt. Im Vergleich zu Nucleosiden ohne 2',3'-Cyclisierung^[6] sind deshalb bei (1) die Abstände C-1'–C-2', C-2'–C-3' und C-3'–C-4', nicht aber C-4'–O-1' und O-1'–C-1' um ca. 0.06, 0.01 bzw. 0.04 Å geweitet, während die Bindungswinkel im Riboseteil nur wenig verändert sind. Die Bindung O-1'–C-1' ist, wie bisher stets gefunden wurde, etwas kürzer als C-4'–O-1'. Bindungslängen und -winkel im Cyclothiophosphatring ähneln den im Methyläthylen-1,2-cyclophosphat^[7] gefundenen Werten. Auch die Konfigurationen entsprechen sich in beiden Molekülen: Die vier Atome O-3', C-3', C-2' und O-2' sind planar angeordnet, und das Phosphoratom liegt

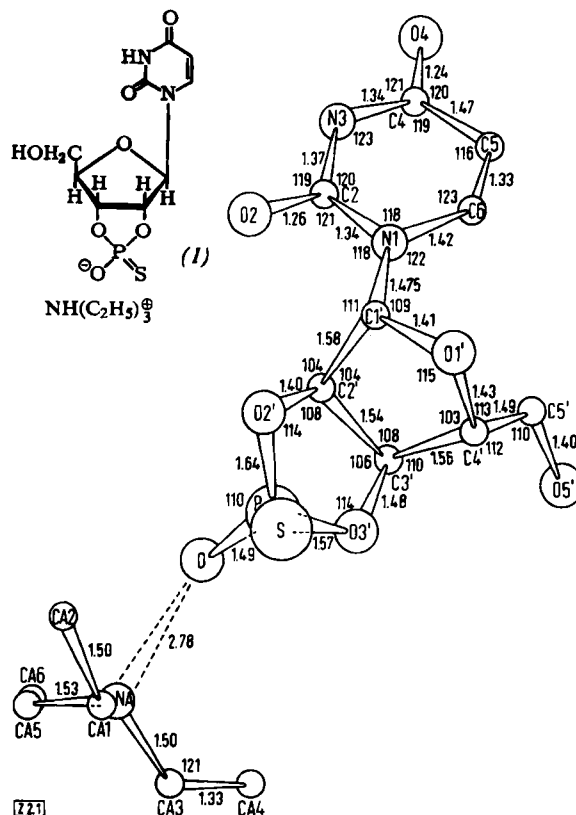


Abb. 1. Kristallstruktur von Triäthylammonium-uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat (1). Projektion auf 001. Standardabweichungen für Bindungsabstände und -winkel sind ± 0.01 Å bzw. $\pm 0.7^\circ$ für Bindungen, die vom Phosphoratom ausgehen, sonst ± 0.02 Å bzw. $\pm 1.0^\circ$. Die nicht eingezeichneten Bindungsabstände (Å) 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'–C1'–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^[8]; der P–O-Bindungsabstand ist für $P=O^{(9)}$ 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, φ_{CN} , der als der dihedrale Winkel C-6–N-1–C-1'–C-2' definiert wurde^[10], 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 Riboseres) sind verkürzt^[11], 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).

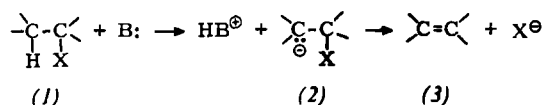
[4] E. Shefter u. K. N. Trueblood, Acta crystallogr. 18, 1067 (1965).

- [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

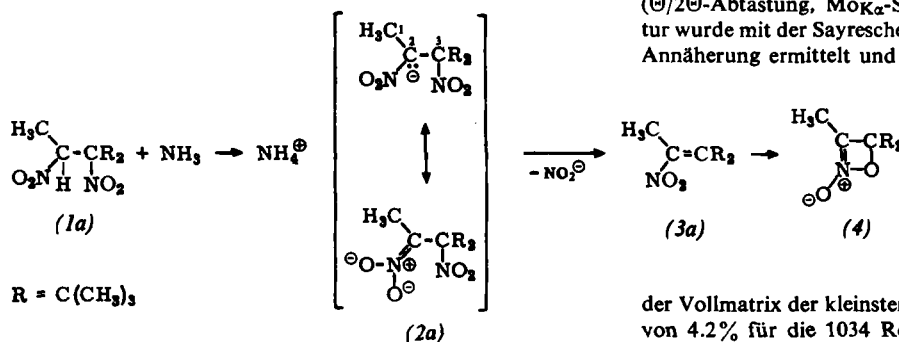
Von A. Berndt^[*]

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^\ominus zerfällt^[1].



Bei allen bisherigen Untersuchungen trat (2) in so geringer Konzentration auf, daß ihr Zwischenstufen-Charakter nur indirekt nachgewiesen werden konnte^[2]. 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)^[3] in Äther unter Rühren zu einer eisgekühlten gesättigten Lösung von NH_3 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-pentanonid), das in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wird. In Methanol zerfällt das NH_4 -Salz von (2a) bei 30°C innerhalb weniger Minuten in Nitrit und das Olefin (3a), das zu 4,4-Di-tert.-butyl-3-methyl-4H-1,2-oxazet-N-oxid (4) cyclisiert^[4]. In Substanz wandelt sich das NH_4 -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^[5]. 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_4^\oplus -Ions zwei Banden bei 1510 und 1550 cm^{-1} im Bereich der asym. Schwin-

gungen von Nitrogruppen auf. Das NMR-Spektrum (in CD_3OD bei 10°C) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 2.18$ und 1.37 ppm im Flächenverhältnis 1:6.

Die Kinetik des Zerfalls von (2a) wurde NMR-spektroskopisch zwischen 20 und 33°C in CD_3OD 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^[3], 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^[*]

Die Darstellung von Perchlor-[4]radialen durch thermische Dimerisierung von Perchlorbutatrien wurde unlängst von Heinrich und Roedig beschrieben^[1]. Den Radialenen 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_{nh} nach $D_{n/2d}$ erklärt wird.

Dies wird entweder durch permanente Verformung des Moleküls oder aber durch stark deformierende Schwingungen^[2] verursacht.

Wir konnten die Struktur von Perchlor-[4]radialen durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sichern. Die Verbindung kristallisiert^[3] in der Raumgruppe $Pbcn$ mit den Gitterparametern $a = 14.719 \pm 0.007$, $b = 9.156 \pm 0.003$ und $c = 9.923 \pm 0.005$ Å und mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Intensitäten von 1528 unabhängigen Reflexen wurden mit einem automatischen Picker-Diffraktometer ($\Theta/2\Theta$ -Abtastung, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) gemessen. Die Struktur wurde mit der Sayreschen Gleichung^[4] 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_{2d} sehr nahe kommt, obwohl die Raumgruppe nur eine zweizählige Drehachse fordert. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der theoretischen Deutung der UV-Spektren von Radialenen durch Heilbronner^[2]. Die Verformung des Moleküls unter Preisgabe der planaren Symmetrie wird vor allem erreicht durch Verbiegen des Vierlings auf einen Raumwinkel von $153.5 \pm 0.6^\circ$, der für der-