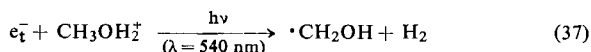


koxoniumionen. Sie können auch von Elektronen-acceptoren nach (1)–(3) abgefangen werden. Diese Reaktionen werden an photochemisch delokalisierten Elektronen nicht beobachtet. Stattdessen führt die pseudo-unimolekulare Photoreaktion (36) mit einer Quantenausbeute von 0.06 quantitativ zu Hydroxy-alkylradikalen.

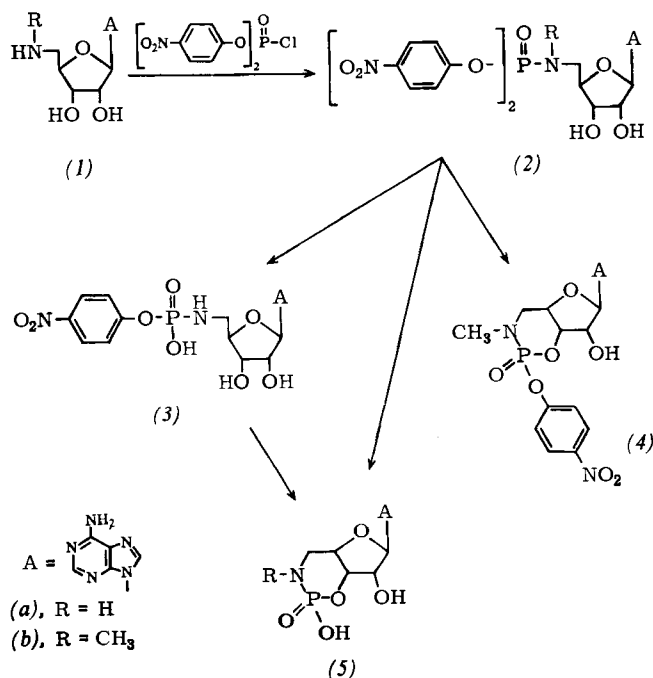


ZUSCHRIFTEN

Synthese von 5'-Amido-Analoga des Adenosin-(3'-5')-cyclophosphats

Von Akiro Murayama, Bernd Jastorff und Hans Hettler^[*]

Adenosin-(3'-5')-cyclophosphat nimmt auf mehreren biologischen Organisationsstufen regulatorisch eine Schlüsselstellung ein, so z.B. als „chemische Botensubstanz“ bei der Blutzucker-Produktion in der Leber oder als Auslöser der Aggregation von Schleimpilzen sowie als eine Art „second messenger“ für mehr als ein Dutzend Hormone von Säugtieren, den Menschen eingeschlossen^[1,2]. Wir berichten über die Synthese seiner 5'-Amido-Analoga, 5'-Amino- (5a) und 5'-N-Methylamino-5'-desoxy-adenosin-(3'-5')-cyclophosphorsäureamid (5b).



5'-Amino- (1a)^[3] und 5'-N-Methylamino-5'-desoxy-adenosin (1b)^[4] werden mit Phosphorsäure-bis(p-nitrophenylester)chlorid^[5] in etwa 50-proz. Ausbeute zu den Diesteramiden (2a) bzw. (2b) umgesetzt.

Während (5b) direkt durch Behandlung von (2b) mit 1 N NaOH/Methanol (1 : 1) in 100 Std. bei Raumtemperatur erhalten wird (55-proz. Ausbeute), geht die Synthese von (5a) nur schrittweise. Zunächst spaltet man eine p-Nitrophenylgruppe mit Ammoniak/Pyridin/Wasser (5 : 2 : 1) ab, isoliert (3) in 80-proz. Ausbeute mit präparativer Schichtchromatographie und cyclisiert dann nach Borden^[6] mit 1 M Kaliumtert.-butanolat/tert.-Butanol in Dimethylsulfoxid (15 min, 10 °C) zum Cyclophosphat-Analogen (5a), das nach Ab-

Die Entstehung von Dielektronen wurde in Alkohol-Gläsern bisher nicht beobachtet.

Mein Dank gilt den Herren Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Prof. Dr. U. Schindewolf und Dr. K. W. Bödeker für anregende Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 4. September 1969 [A 778]

trennung auf einer DEAE-Cellulose-Säule in 65-proz. Ausbeute isoliert wird. Der Ringschluß von (2b) nach (5b) verläuft über das ungewöhnliche cyclische Diesteramid: nach einer Stunde ließ sich (4) isolieren.

Alle Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch gesichert. Die Verbindungen (5a) und (5b) werden zur Zeit in Zusammenarbeit mit anderen Arbeitsgruppen auf ihre biologische Aktivität getestet.

Eingegangen am 20. Mai 1970, ergänzt am 10. Juni 1970 [Z 232]

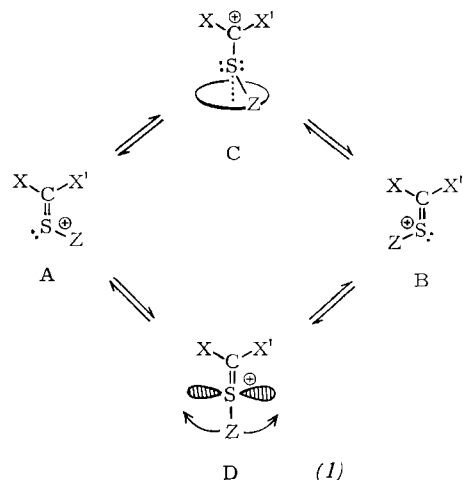
[*] Dr. A. Murayama, Dr. B. Jastorff und Dr. H. Hettler
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Abt. Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

- [1] J. T. Bonner, Sci. American 221, Nr. 6, S. 78 (1969).
[2] E. W. Sutherland u. T. W. Rall, Pharmacol. Rev. 12, 265 (1960).
[3] R. R. Schmidt, H. Schleuz u. D. Schwill, Chem. Ber. 101, 590 (1968).
[4] A. Murayama, unveröffentlicht.
[5] K. Schimmelschmidt u. H. Kappenberger, DAS 1059915 (1957).
[6] K. F. Borden u. M. Smith, J. org. Chemistry 31, 3241 (1966).

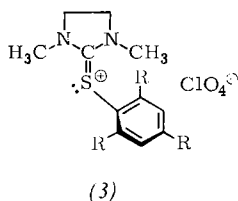
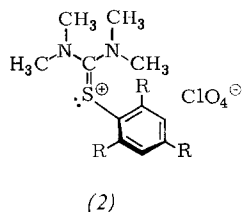
syn-anti-Isomerie an der Kohlenstoff-Schwefel-Doppelbindung in Isothiuroniumsalzen^[1] [**]

Von Horst Kessler und Hans-Otto Kalinowski^[*]

Während die syn-anti-Isomerie an der CN-Doppelbindung der Imine schon lange bekannt ist, wurde die Möglichkeit von syn-anti-Isomeren (A, B) an der isoelektronischen CS-Doppelbindung in Thioketonium-Ionen (1) bisher nicht berücksichtigt. Wir konnten NMR-spektroskopisch an Isothiuroniumsalzen (1), X=X' = N(CH₃)₂; Z = Aryl, Alkyl, bei tiefer Temperatur das Gleichgewicht A ⇌ B nachweisen



und „einfrieren“^[2]. Die Isomerisierung könnte durch Rotation um die partielle CS-Doppelbindung (Übergangszustand C) oder durch Inversion am Schwefel (Übergangszustand D) bewirkt werden^[3]. Eine Unterscheidung ist durch den Einfluß von *o*-Substituenten auf die Isomerisierung der *S*-aryl-substituierten Verbindungen (2) und (3) möglich.



Die Rotation wird durch große Reste R, die sich an X vorbeidrehen müssen, erschwert^[4,5]. Dagegen ist die sterische Hinderung im Übergangszustand der Inversion (D) geringer als zu Beginn — mit zunehmender Größe von R sollte daher die Inversionsgeschwindigkeit zunehmen^[3]. Die bei den Isothiuronium-perchloraten (2) und (3) bestimmten freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^\ddagger sind in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle. NMR-Parameter der *syn-anti*-Isomerisierung der *S*-Aryl-isothiuronium-perchlorate (2) und (3). T_c = Koaleszenztemperatur. Zur Auswertung diente die Koaleszenz der Methylsignale [4].

| | R | Solvens | $\Delta\nu$ (Hz) | T_c (°C) | ΔG_c^\ddagger (kcal/mol) |
|------|---------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------|-------------------------------------|
| (2a) | H | CH ₂ Cl ₂ | 57 | — 83 | 9.1 [a] |
| | | | 10 | — 92 | 9.3 [a] |
| (2b) | CH ₃ | CH ₂ Cl ₂ | 67 | — 64 | 10.0 [a] |
| | | | 13 | — 73 | 10.2 [a] |
| (2c) | i-C ₃ H ₇ | CH ₂ Cl ₂ | 40 | — 29 | 12.0 [b] |
| (2d) | t-C ₄ H ₉ | (CD ₃) ₂ SO | 50 | + 89 | 17.9 [b, d] |
| (3a) | H | CH ₂ Cl ₂ | — | < —115 | < 7.6 [c] |
| (3b) | CH ₃ | CH ₂ Cl ₂ | 46 | —107 | 8.0 [d] |
| (3c) | i-C ₃ H ₇ | CH ₂ Cl ₂ | 55 | — 80 | 9.3 [d] |
| (3d) | t-C ₄ H ₉ | TCB [e] | 75 | +106 | 18.5 [d] |

[a] Die Fehler betragen ± 1 kcal/mol, weil die etwa gleichzeitig einfrierenden CN-Rotationen die Auswertung erschweren; die erste Angabe bezieht sich auf die Koaleszenz der beiden äußeren, die zweite auf die der beiden inneren Singulett.

[b] Aufspaltung zu einem Dublett; die CN-Rotationen werden erst bei tieferer Temperatur „eingefroren“.

[c] Berechnet für eine angenommene Aufspaltung von 40 Hz.

[d] Fehler ± 0.2 kcal/mol.

[e] 1,2,4-Trichlorbenzol.

Der deutliche Anstieg der ΔG_c^\ddagger -Werte beim Übergang von den Phenylverbindungen (2a) und (3a) zu den sterisch stark gehinderten Tri-tert.-butylphenylverbindungen (2d) bzw. (3d) beweist, daß die *syn-anti*-Isomerisierung an der partiellen CS-Doppelbindung durch Rotation (Übergangszustand C) und nicht wie der entsprechende Vorgang in den Guanidinen^[3] durch Inversion erfolgt. Gleichzeitig erhält man durch die Messungen einen Minimalwert der Aktivierungsschwelle für die Inversion am doppelt gebundenen Schwefel: sie muß größer als 18.5 kcal/mol [= Wert für (3d)] sein. In Verbindungen mit weniger stark elektronenschiebenden Resten X am Thiocarbonylsystem sollte die Inversion am Schwefelatom — nach den Erfahrungen am Iminsystem^[3] — noch sehr viel weniger wahrscheinlich sein. Die hohe Inversionsschwelle sollte eine Trennung derartiger *syn-anti*-Isomere bei Raumtemperatur erlauben. Versuche sind im Gange.

Die Verbindungen (2a)–(2c) und (3a)–(3c) ließen sich aus Chlorformamidiniumchloriden und Thiophenolen darstellen^[6]. (2d) und (3d) wurden nicht über das Thiophenol, sondern dessen Blei- oder Thalliumsalz gewonnen.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-(2,4,6-tri-tert.-butylphenyl)isothiuronium-perchlorat (2d)

Zu 1.5 g Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid^[7] in 50 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren 4.5 g Thallium-2,4,6-tri-tert.-butylthiophenolat gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert und das Filtrat mit 1.15 g NaClO₄ in 20 ml Acetonitril versetzt. Nach erneutem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 2.5 g (2d) (64%); Fp = 214–215 °C.

Eingegangen am 5. Juni 1970 [Z 233]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kessler und
cand. chem. H. O. Kalinowski
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, 22. Mitteilung. — 21. Mitteilung: D. Leibfritz u. H. Kessler, Chem. Commun. 1970, 655.

[2] H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969, 427.

[3] Diskussion des Imin-Systems s. H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 26, 1805 (1970).

[4] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).

[5] Vgl. z.B. Rotation um partielle Doppelbindungen in Amiden: H. A. Staab u. D. Lauer, Chem. Ber. 101, 864 (1968); H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967); in Ketenaminalen: H. Kessler, Chem. Ber. 103, 973 (1970), in Guanidiniumsalzen: H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron 25, 5127 (1969) und [4].

[6] H. Kessler, H. O. Kalinowski u. C. von Chamier, Liebigs Ann. Chem. 727, 228 (1969); G. Seconi, P. Vivarelli u. A. Ricci, J. chem. Soc. (London) B 1970, 254.

[7] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964).

Cyclooctatrien-Komplexe mit fluktuierenden Liganden

Von Rudolf Aumann^{†*} und Saul Winstein[†]

Wie wir fanden, ergibt C₈H₉Fe₂(CO)₆BF₄^[1] mit Nucleophilen N spezifisch substituierte 1,3,5-Cyclooctatrien-Komplexe C₈H₉NFe₂(CO)₆BF₄ (1) [N = Pyridin (1a), P(C₆H₅)₃ (1b)] und C₈H₉NFe₂(CO)₆ (2) [N = N₃[−] (2a), CN[−] (2b), H[−] (2c), D[−] (2d)].

Bedingt durch die Bindung an die Fe₂(CO)₆-Gruppe ist das π -Elektronensystem des Cyclooctatriens in den Komplexen (1) und (2) derart verzerrt, daß als neue Strukturelemente eine isolierte Doppelbindung, ein π -Allylsystem und eine Zweizentrenbindung zwischen einem C- und einem Fe-Atom vorliegen^[2] (Abb. 1).

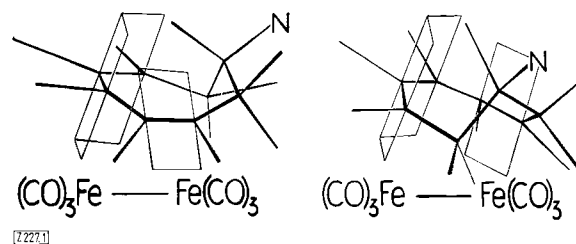


Abb. 1. Die Enantiomere A und B der Komplexe (1) und (2).

Bei der Synthese entstehen (1) sowie (2) als Racemate. An (1) gelang uns durch ¹H-NMR-Messungen der Nachweis einer wechselseitigen Umlagerung der Enantiomere A und B unter 1,3-Wanderung des Substituenten N und gleichzeitiger Verschiebung des Vinylsystems von 6,7 nach 1,2; das von H³, H⁴ und H⁵ gebildete Allylsystem bleibt dabei fixiert.