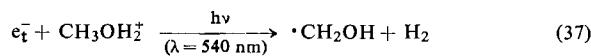


koxoniumionen. Sie können auch von Elektronen-acceptoren nach (1)–(3) abgefangen werden. Diese Reaktionen werden an photochemisch delokalisierten Elektronen nicht beobachtet. Stattdessen führt die pseudo-unimolekulare Photoreaktion (36) mit einer Quantenausbeute von 0.06 quantitativ zu Hydroxy-alkylradikalen.



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. Böd- deker für anregende Diskussionen und wertvolle Hin- weise.

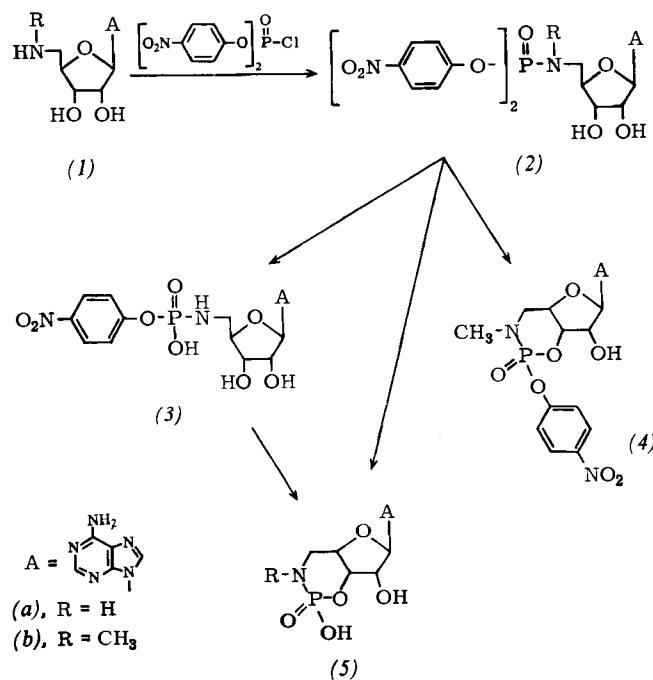
Eingegangen am 4. September 1969 [A 778]

ZUSCHRIFTEN

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

Von Akira 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 Säugetieren, 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*-nitrophenyl-ester)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 Kalium-tert.-butanolat/tert.-Butanol in Dimethylsulfoxid (15 min, 10 °C) zum Cyclophosphat-Analogon (5a), das nach Ab-

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. Schwille, 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

