

Tabelle. Kristallographische Daten von Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen.

Verbindung	Zellkonstanten						V (Å ³)	Z	d _{ro} (g/cm ³)	Kristall- system	Raum- gruppe
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)					
TeCl ₄ ·2C ₂ H ₄ (1)	7.87	12.50	10.51	90	106.5	90	991	4	2.18	monoklin	P2 ₁ /c
TeCl ₄ ·C ₂ H ₄ (2)	17.34	6.12	7.50	90	90	90	796	4	2.49	rhombisch	Pcam
TeCl ₄ ·2C ₃ H ₆ (3)	11.71	9.82	5.83	95.0	108.3	102.3	613	2	1.913	triklin	P1 oder P1̄

angenähert vierzähligen Achse, das Telluratom ist ungefähr im Zentrum der Pyramidengrundfläche. Der Abstand des Te-Atoms von der „besten Ebene“ durch Cl-1, Cl-1', Cl-2, Cl-2' beträgt 0.10 Å. Die C-1-Te-Cl-Winkel sind 92.7 und 82.5°. Die Brücken-Chloratome sind um 0.3 Å weiter vom Tellur entfernt als die endständigen. Noch ausgeprägter ist dies beim TeCl₄ (0.6 Å), das im kristallinen Zustand tetramer ist und einen cuban-analogen Aufbau besitzt, wobei Te die Koordinationszahl 6 erreicht^[2]. Die Te-Cl-Abstände der endständigen Chloratome betragen 2.31 Å, die der Brücken-Chloratome 2.93 Å. Beim (CH₃)₂TeCl₂, das als Monomeres kristallisiert, wurde der Te-Cl-Abstand einheitlich zu 2.51 Å bestimmt^[3,4]. Konnte man bei TeCl₄ in guter Näherung im polaren Grenzfall TeCl₃⁺- und Cl⁻-Ionen annehmen^[2], so liegen im (CH₃)₂TeCl₂ sicherlich vier überwiegend kovalente Bindungen vor.

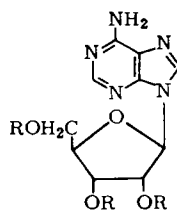
Verbindung (2) mit einer Te-C-Bindung ordnet sich bindungsmäßig zwischen TeCl₄ mit keiner und (CH₃)₂TeCl₂ mit zwei Te-C-Bindungen ein, was sich in einem mittleren Te-Cl-Abstand (2.38 Å) der endständigen Cl-Atome ausdrückt. Nach dieser Betrachtungsweise wechseln sich entlang der „Polymerkette“ Cl⁻-Ionen (auf zweizähliger Achse) mit ClCH₂-CH₂TeCl₂⁺-Ionen (auf Spiegelebene) ab. Wir finden damit ähnliche Bindungsverhältnisse wie im TeF₄^[5] vor. Die Trennung in TeX₃⁺- und X⁻-Ionen ist in unserem Falle besser ausgeprägt. Von einem Ionengitter zu sprechen, erscheint uns aber nicht gerechtfertigt.

Eingegangen am 29. Oktober 1970 [Z 310 b]

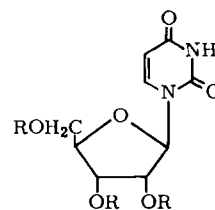
Bequeme Synthese von 2',3',5'-Tri-O-acetyl-adenosin und -uridin

Von F. J. M. Rajabalee^[*]

Wir fanden, daß sich 2',3',5'-Tri-O-acetyladenosin (1b) und -uridin (2b) vorteilhaft durch bortrifluorid-katalysierte Acetylierung von Adenosin (1a) bzw. Uridin (2a) darstellen lassen.



(1a), R = H
(1b), R = Ac



(2a), R = H
(2b), R = Ac

Beispielsweise wird Bortrifluorid-Diäthyläther in eine Suspension des Nucleosids (1a) oder (2a) (1 Teil) in Essigsäureanhydrid (10 Teile) getropft. Dabei löst sich das Nucleosid schnell unter Erwärmung. Die Mischung wird bei Raumtemperatur stehengelassen (Adenosin: 1–2 Std., Uridin: 30 min)^[1], mit 80 Teilen Methanol verdünnt und zum Entfernen der Lösungsmittel erhitzt. Der zurückbleibende Sirup wird in 100 Teilen Wasser gelöst und mit festem Natriumhydrogencarbonat sorgfältig neutralisiert. Aus der filtrierten und auf 0° C abgekühlten Lösung kristallisiert nach einigen Stunden das chromatographisch homogene Triacetat (1b) bzw. (2b) aus. (2b) kann aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert werden. (1b), Fp = 166–167° C, wurde in 73–75% Ausbeute erhalten, (2b), Fp = 129–130° C, in 74–78% Ausbeute. Beide Verbindungen wurden ferner durch ihre Mischschmelzpunkte mit authentischen Proben^[2,3] sowie R_f-Werte^[1] und IR-, UV- und NMR-Spektren identifiziert.

[*] Dr. F. J. M. Rajabalee
Department of Chemistry, Sir George Williams University
Montreal (Canada)

[1] Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Silicagel GF 254 verfolgt, das mit Chloroform/Methanol (5:1) befeuchtet war.

[2] M. Ikehara, Chem. Pharm. Bull. Jap. 8, 367 (1960).

[3] D. M. Brown, A. Todd u. S. Varadarajan, J. Chem. Soc. 1956, 2388.

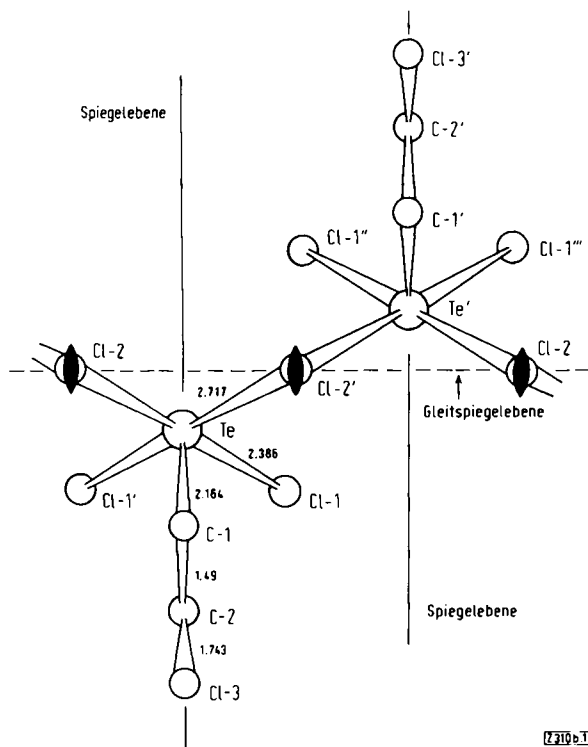


Abb. Kristallstruktur von β-Chloräthyltellurtrichlorid: Projektion auf die a/c-Ebene. Standardabweichungen σ: Te-Cl 0.003, Te-C 0.013, C-C 0.02, C-Cl 0.014; Längenangaben in Å.

[*] Dipl.-Math. D. Kobelt und Dr. E. F. Paulus
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] H. J. Arpe u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 83, 81 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[2] B. Buss u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 463 (1970).

[3] G. D. Christofferson, R. A. Sparks u. J. D. McCullough, Acta Crystallogr. 11, 782 (1958).

[4] Erste Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von TeCl₄·2C₃H₆ zeigen, daß dieses Molekül im Aufbau dem (CH₃)₂TeCl₂ entspricht.

[5] A. J. Edwards u. F. J. Hedwaidy, J. Chem. Soc. A 1968, 2977.

Die beschriebene Synthese hat folgende Vorteile gegenüber der Synthese mit Pyridin als Katalysator^[2,3]: Sie ist schneller und gibt höhere Ausbeuten eines reineren Produktes.

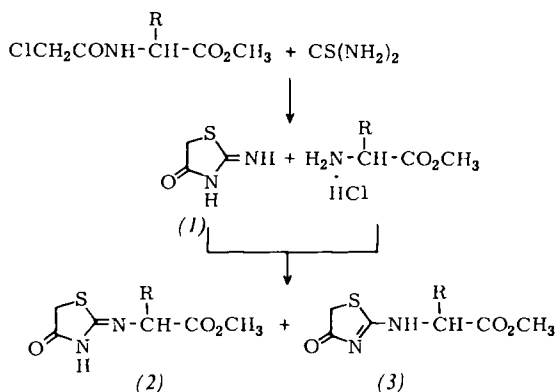
Die Nucleosidacetate (1b) und (2b) sind nützliche Zwischenprodukte. Sie lassen sich z. B. auszeichnen mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat (Meerweins Reagens) in Dichlormethan gelöst zu N-äthylierten Nucleosiden umsetzen, die Interesse in der Krebsforschung beanspruchen.

Eingegangen am 2. November 1970 [Z 304]

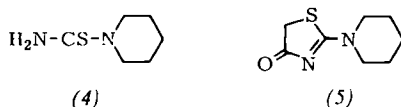
Abspaltung des Chloracetylrestes von N-Chloracetyl-aminosäure- und -peptidderivaten mit 1-Piperidin-thiocarbonsäureamid^[**]

Von Wolfgang Steglich und Hans-Georg Batz^[*]

Kürzlich wurde gezeigt, daß der N-Chloracetylrest mit Thioharnstoff schonend entfernt werden kann^[1,2]. Wie wir fanden, erhält man die Amine aus N-Chloracetyl-peptidderivaten aber meist nur in unbefriedigenden Ausbeuten. Schuld daran ist eine Folgereaktion, die wir am Beispiel des N-Chloracetyl-L-valinmethylesters studierten. Setzt man ihn mit Thioharnstoff nach dem üblichen Verfahren um, so sind dünn-schichtchromatographisch neben Valinmethylester und (1) die Verbindungen (2) und (3) nachzuweisen, die auch beim Kochen von Valinmethylesterhydrochlorid mit (1) in Wasser entstehen^[3,4].



Diese Folgereaktion wird vermieden, wenn man statt Thioharnstoff einen N,N-disubstituierten Thioharnstoff wie 1-Piperidin-thiocarbonsäureamid (N,N-Pentamethylen-thioharnstoff) (4)^[5] verwendet. Durch mehrstündiges Kochen in Äthanol wird der N-Chloracetylrest quantitativ abgespalten, ohne daß das entstehende 2-Piperidino-thiazolin-4-on (5) mit dem Amin reagiert.



Damit wird der N-Chloracetylrest zu einer brauchbaren Schutzgruppe für Peptidsynthesen. So liefert N-Chloracetyl-Val-Val-OtBu (Fp = 132–134°C; $[\alpha] = -65.1^\circ$ ^[6]) nach Abspaltung des Chloracetylrestes mit (4) und Umsetzung mit N-Chloracetyl-Val nach der Dicyclohexylcarbodiimid/Hydroxysuccinimid-Methode^[7] N-Chloracetyl-Val-Val-Val-OtBu (Fp = 210 bis 211°C; $[\alpha] = -89.6^\circ$) in 91% Ausbeute. Analog ergibt N-Chloracetyl-Leu-Val-OtBu (Fp = 100–103°C; $[\alpha] = -68.3^\circ$) nach Abspaltung der N-Schutzgruppe, Koppeln mit TFA-Ile und Entfernen des tert.-Butylrestes mit Trifluoressigsäure TFA-Ile-Leu-Val (Ausb. 69%; Fp = 220–222°C; $[\alpha] = -84.6^\circ$). Die Verbindung ist nach dem ¹⁹F-NMR-Spektrum optisch einheitlich^[8].

Auch zum Schutz der ω-Aminofunktionen des Ornithins und Lysins ist der N-Chloracetylrest gut geeignet. N^α-TFA-N^δ-Chloracetyl-Orn-Leu-OtBu (Fp = 149–152°C; $[\alpha] = -38.8^\circ$) wird mit NaBH₄/Äthanol^[9] in N^δ-Chloracetyl-Orn-Leu-OtBu übergeführt (Ausbeute 98%), das sich mit TFA-Ile-OSu zu TFA-Ile-N^δ-Chloracetyl-Orn-Leu-OtBu umsetzen läßt (Ausbeute 58%; Fp = 194–197°C; $[\alpha] = -61.5^\circ$). Behandeln mit (4) und Abspalten der Estergruppe mit Trifluoressigsäure liefert TFA-Ile-Orn-Leu (als Trifluoressigsäure: Ausbeute 73%; Fp = 191–193°C; Aminosäureanalyse stimmt). Das aus N-Chloracetyl-Val und Val-OtBu nach der Dicyclohexylcarbodiimid/Hydroxysuccinimid-Methode erhaltene Dipeptidderivat zeigte nach Abspaltung des Chloracetylrestes mit (4) und Überführung in den TFA-Dipeptid-methylester im Weygand-Test^[10] keine Racemisierung.

Arbeitsvorschrift

10 mmol N-Chloracetyl-peptidester, 12 mmol (4) und 0.5 ml Eisessig werden in wasserfreiem Äthanol 2–5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 2.5 mmol Chloressigsäureäthylester wird zur Umwandlung des überschüssigen (4) in (5) noch eine weitere Stunde gekocht, das Äthanol im Vakuum entfernt und der Rückstand zwischen gesättigter wäßriger K₂CO₃-Lösung und Essigester verteilt. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. (5), das beim folgenden Peptidkopplungsschritt nicht stört, wird anschließend durch Ausschütteln mit Säure entfernt.

Eingegangen am 5. November 1970 [Z 305]

[*] Doz. Dr. W. Steglich und Dipl.-Chem. H. G. Batz
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung unterstützt.

[1] M. Masaki, T. Kitahara, H. Kurita u. M. Ohata, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4508 (1968).

[2] A. Fontana u. E. Scoffone, Gazz. Chim. Ital. 98, 1261 (1968).

[3] Nach 3 Std. wurden etwa 10% (2) und 10% (3) isoliert.

[4] A. M. Comrie, J. Chem. Soc. 1964, 3478.

[5] Leicht zugänglich nach G. V. Nair, Indian J. Chem. 4, 516 (1966); Chem. Abstr. 67, 11290 (1967).

[6] Alle Drehwerte bei 546 nm und 25°C, c = 1 in Äthanol.

[7] E. Wünsch u. F. Drees, Chem. Ber. 99, 110 (1966); F. Weygand, D. Hoffmann u. E. Wünsch, Z. Naturforsch. 21b, 426 (1966).

[8] Vgl. R. E. Sievers, E. Bayer u. P. Hunziker, Nature 223, 179 (1969).

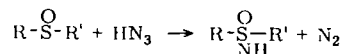
[9] F. Weygand u. E. Frauendorfer, Chem. Ber. 103, 2437 (1970).

[10] F. Weygand, A. Prox, L. Schmidhammer u. W. König, Angew. Chem. 75, 282 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 183 (1963).

3-Oxo-benzo[d]isothia(iv)-azol-1-oxide

Von Peter Stoss und Gerhard Satzinger^[*]

Die Umsetzung von Sulfoxiden mit Stickstoffwasserstoffsäure führt zu Sulfoximin^[1,2].



Geht man von 2-Sulfinyl-benzoesäureestern (1) aus, so bilden sich unter gleichzeitigem Ringschluß cyclische Sulfoximine. Diese 3-Oxo-benzo[d]isothia(iv)-azol-1-oxide (2) sind ein neues heterocyclisches System.

