

$12(2) \rightarrow 3(3) + 3(4) + S_8[AsF_6]_2$ oder $2 S_4[AsF_6]$

In flüssigem Schwefeldioxid verläuft die Umsetzung von S_2F_2 mit AsF_5 ebenso rasch wie die Umsetzung mit Fluorsulfonsäure; es entsteht nach vorheriger Rotfärbung rasch eine tiefblaue Lösung. ^{19}F -NMR-Signale deuten auf unbeständige Zwischenprodukte, die rasch Fluor austauschen, und auf die Endprodukte SF_3^+ und AsF_6^- .

Eingegangen am 17. Dezember 1970 [Z 335]

Die Konformation des Arabinonucleosids 1- β -D-Arabinofuranosyl-4-thiouracil

Von Wolfram Saenger und Volker Jacobi^[*]

Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von Thiopyrimidin-nucleotiden gegenüber einigen polymerisierenden Enzymen^[1] interessieren wir uns für die Eigenschaften^[2] des 1- β -D-Arabinofuranosyl-4-thiouracils (**1**) und seiner phosphorylierten Derivate. (**1**) unterscheidet sich vom 4-Thiouridin^[3] nur durch die Stellung der 2'-Hydroxygruppe. Die Konformation des Arabinoserestes in (**1**) ist, wie wir fanden, nicht ungewöhnlich.

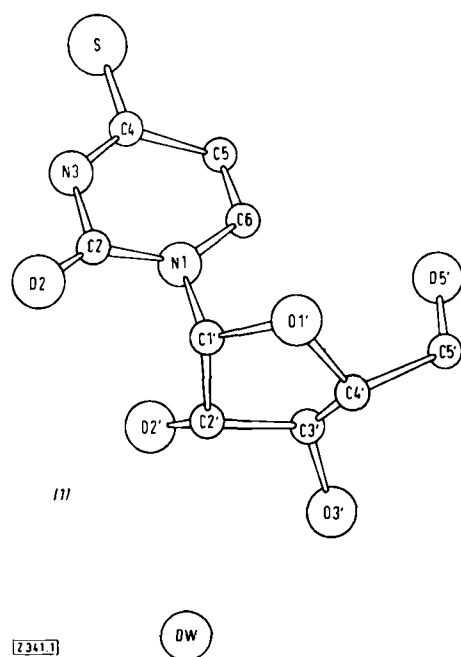


Abb. 1. Struktur des 1- β -D-Arabinofuranosyl-4-thiouracils (**1**), projiziert entlang der kristallographischen a-Achse.

(**1**) kristallisiert aus Wasser in dicken Platten mit der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ und den Zelldimensionen $a = 4.787$, $b = 15.060$, $c = 8.661$ Å; $\beta = 73.0^\circ$. Aus der Dichte der Kristalle ergab sich, daß das Monohydrat des Nucleosids vorlag. Etwa 2000 Reflexintensitäten wurden auf einem automatischen Diffraktometer gemessen (Mo-Strahlung) und für geometrische Faktoren korrigiert. Einer verfeinerten Patterson-Synthese mit entferntem Ursprung konnte die Lage des C4-S-Vektors entnommen werden; aufgrund dieser Information ließ sich die gesamte Struktur (Abb. 1) aus zwei Fourier-Synthesen ableiten. Die Atomparameter wurden isotrop durch Vollmatrixverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Faktor von 9% korrigiert. Es lassen sich bereits folgende Merkmale erkennen (s. Abb. 1):

a) Der Diederwinkel $C2'-C1'-N1-C6$ ^[3] beträgt bei (**1**) -80° (d. h. die Bindung $N1-C6$ ist relativ zur Bindung $C1'-C2'$ um 80° gegen den Uhrzeigersinn verdreht). Bisher wurde bei allen Pyrimidinnucleosiden außer 4-Thiouridin die *anti*-Konformation^[4] gefunden, in der O2 vom Zucker wegweist.

b) Der 4-Thiouracilrest liegt wie in 4-Thiouridin, 3'-O-Acetyl-4-thiothymidin^[5], 2,4-Dithiouridin^[6] und 1-Methyl-4-thiouracil^[7] in der keto-Form vor. Die Atome des Heterocyclus und seiner Substituenten sind weitgehend planar angeordnet.

c) Die Zucker in Nucleosiden haben meist „Briefumschlag“-Form, wobei C2' oder C3' etwa 0.5 Å von der Ebene durch die anderen vier Atome des Fünfringes entfernt sind. In der Arabinose von (**1**) liegt C3' etwa 0.6 Å von der Ebene entfernt und auf derselben Seite wie C5' – der Zuckerrest zeigt also die C3'-*endo*-Konformation.

In Riboseren vergleichtbarer C3'-*endo*-Konformation hat die *cis*-Diolgruppe einen Diederwinkel $O2'-C2'-C3'-O3'$ von ca. $+50^\circ$. Im Arabinoserest dagegen beträgt er etwa -80° , d. h. die $C3'-O3'$ -Bindung ist relativ zur $C2'-O2'$ -Bindung nicht im, sondern gegen den Uhrzeigersinn verdreht.

Beim Vergleich der Strukturen des Ribose- und des Arabinoserestes ist auch der Diederwinkel $N1-C1'-C2'-O2'$ wesentlich. Er beträgt ca. -140° bei C3'-*endo*-Ribonucleosiden, bei (**1**) dagegen etwa -29° , d. h. die $C1'-N1$ - und $C2'-O2'$ -Bindungen sind im ersten Fall in „*trans*“-Stellung (*trans*-planar oder -*anticlinal* (-ac)^[8]), im zweiten Fall in „*cis*“-Stellung (*cis*-planar oder -*syn*-periplanar (-sp)^[8]).

Die Lage von O5' relativ zur Arabinose wird durch die Diederwinkel $O5'-C5'-C4'-O1'$ und $O5'-C5'-C4'-C3'$ angegeben^[9], die hier ca. -55° und 62° betragen. Atom O5' liegt somit über dem Zuckerrest, eine Position, die bei Ribonucleosiden bevorzugt ist.

Eingegangen am 14. Dezember 1970 [Z 341]

[*] Dr. W. Saenger und V. Jacobi

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] A. G. Lezius u. K. H. Scheit, Europ. J. Biochem. 3, 85 (1967); b) K. H. Scheit, noch unveröffentlicht; c) J. Simuth, K. H. Scheit u. E. M. Gottschalk, Biochim. Biophys. Acta 204, 371 (1970).

[2] P. Roy-Burman: Recent Results in Cancer Research – Analogues of Nucleic Acid Components. Springer, Berlin 1970.

[3] W. Saenger u. K. H. Scheit, Angew. Chem. 81, 121 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 139 (1969); J. Mol. Biol. 50, 153 (1970).

[4] J. Donohue u. K. N. Trueblood, J. Mol. Biol. 2, 363 (1960).

[5] W. Saenger u. D. Suck, Acta Crystallogr., im Druck.

[6] P. Faerber, W. Saenger, K. H. Scheit u. D. Suck, FEBS-Lett. 10, 41 (1970).

[7] W. Saenger u. D. Suck, Nature 227, 1046 (1970).

[8] W. Klyne u. W. Prelog, Experientia 16, 521 (1960).

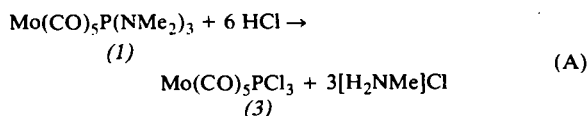
[9] E. Shefter u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 18, 1067 (1965).

P-N-Spaltungsreaktionen an Tris(dimethylamino)phosphan-Carbonyl-Komplexen von Molybdän(0)^[1]

Von Mathias Höfler und Wolfgang Marre^[*]

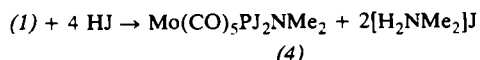
Die P-N-Bindungen in $(PF_3)_xNi(PF_2NR_2)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) lassen sich mit HCl spalten, wobei sich die entsprechenden PF_2Cl -Komplexe bilden^[2]. Da sich Trisaminophosphane sehr gut als Komplexliganden eignen (ihr komplexchemisches Verhalten ist dem des Triphenylphosphans ähnlich^[3]), war es interessant zu untersuchen, inwieweit derartige Reaktionen auch auf Aminophosphan-Metallcarbonyl-übertragbar sind. Als Modellverbindungen wählten wir dazu $Mo(CO)_5P(NMe_2)_3$ (**1**) und *trans*- $Mo(CO)_4[P(NMe_2)_3]_2$ (**2**) ($Me = CH_3$).

(**1**) wurde mit flüss. HCl im Autoklaven bei $20^\circ C$ ohne Lösungsmittel umgesetzt: Nach chromatographischer Reinigung erhält man so ein farbloses, kristallines Produkt in ca. 60% Ausbeute, das durch Elementaranalyse und IR-Spektrum als Pentacarbonyl-trichlorphosphan-molybdän(0) (**3**) identifiziert wurde.



Einleiten von HCl-Gas in eine Pentan-Lösung des Komplexes (1) führt hingegen zu einem Gemisch von (1), $\text{Mo(CO)}_5\text{PCl}_2\text{NMe}_2$ und (3). Die Spaltungsmethode (A) ermöglicht analog die Synthese von $\text{trans-Mo(CO)}_4(\text{PCl}_3)_2$ aus (2).

Um die Brauchbarkeit dieser erstmals an phosphorsubstituierten Metallcarbonylen durchgeführten Spaltungsreaktion auch für die Darstellung von PBr_3 - und PJ_3 -Komplexen zu prüfen, setzten wir (1) mit HBr und HJ um. Die Reaktion mit HBr ergibt nach Methode (A) $\text{Mo(CO)}_5\text{PBr}_3$ in ca. 50% Ausbeute. Mit HJ erhält man in Pentan bei -20°C in 30% Ausbeute ein Disubstitutionsprodukt:

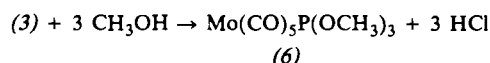


Wird die Reaktionstemperatur auf -5°C erhöht, so besteht ein nach 4 Std. isoliertes Substanzgemisch zu 70% aus (4) und zu 30% aus $\text{Mo(CO)}_5\text{PJ}_3$ (5). Da sich der PJ_3 -Komplex (5) jedoch in Lösung bereits bei Raumtemperatur zersetzt, ist es bisher nicht gelungen, durch weitere Temperaturerhöhung eine weitergehende Umsetzung zu reinem (5) zu erzielen.

Die Reaktionsfähigkeit der Halogenwasserstoffe HX nimmt in der Reihenfolge $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$ zu. Daß die Reaktion mit HJ – im Gegensatz zu HCl und HBr – dennoch nicht quantitativ verläuft, wird hauptsächlich auf sterische Hinderung zurückgeführt.

Die spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften der von uns dargestellten PX_3 -Komplexe stimmen mit früheren Angaben^[4,5] überein.

Von solchen PX_3 -Komplexen eignen sich vor allem diejenigen mit $\text{X} = \text{Cl}$, wegen der hohen Reaktivität der P–Cl-Bindung und der geringen Nucleophilität des Chlorid-Ions, ausgezeichnet zur Synthese weiterer Phosphan-Komplexe. Sie reagieren mit schwachen und schwächsten Basen unter Cl-Substitution. So verläuft die Umsetzung von (3) mit wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur nach:



Die Reaktion ist jedoch erst nach 3 Std. vollständig und somit wesentlich langsamer als die Methanolyse von freiem PCl_3 .

Da Aminophosphan-Komplexe im allgemeinen gut zugänglich und stabil sind, eröffnet sich damit ein neuer Syntheseweg für PX_3 -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), welche ihrerseits zur Darstellung anderer Phosphan-Komplexe verwendet werden können.

Eingegangen am 2. Dezember 1970 [Z 342]

[*] Dr. M. Höfler und Dipl.-Chem. W. Marre
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 41, Haendekampstraße 2

[1] 1. Mitteilung der Reihe: Austauschreaktionen am komplexgebundenen Liganden von Elementen der V. Hauptgruppe.

[2] Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung u. H. Blume, *Angew. Chem.* 81, 533 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 522 (1969).

[3] R. B. King, *Inorg. Chem.* 2, 936 (1963).

[4] R. Poilblanc u. M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1962, 1301.

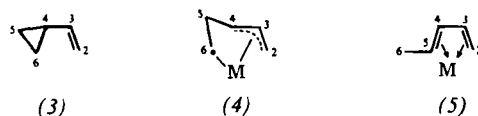
[5] E. O. Fischer u. L. Knauf, *Chem. Ber.* 102, 223 (1969).

Komplexbindung einer Vinylcyclopropan-Gruppe des Bullvalens über eine π -Allyl- und eine σ -Komponente an ein Übergangsmetall^[*]

Von Rudolf Aumann^[*]

Bei der Reaktion von Cyclopropan mit H_2PtCl_6 entsteht ein brauner Komplex^[2], der einen C_3Pt -Ring^[3] enthält. Analoge Ringsysteme mit Rhodium sind ebenfalls bekannt^[4]. Vinylcy-

clopropan (3)^[5] und Methylencyclopropan^[6] bilden stabile π -Allyl-Palladium-Komplexe, offensichtlich unter Ringöffnung der postulierten „Kantenkomplexe“^[7]. Aus Cyclopropylstyrol^[8] und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^[9] entstehen bei Einwirkung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ substituierte Dien- Fe(CO)_3 -Komplexe. Von Mangan, Rhenium, Eisen und Iridium werden sehr stabile Cyclopropyl-Carbonyl-Komplexe beschrieben; die Manganverbindung ergibt bei der Decarbonylierung ein π -Allylderivat^[10].



Im folgenden wird über das erste Beispiel (2) der Komplexbildung einer Vinylcyclopropan-Gruppe (3) über eine π -Allyl- und eine σ -Komponente (4) an eine Fe(CO)_3 -Einheit berichtet.

Frühere diesbezügliche Untersuchungen^[8] führten zur Isolierung von substituierten Butadien- Fe(CO)_3 -Komplexen (5). Die Zwischenstufe (4) konnte dabei nicht nachgewiesen werden, da die Wasserstoffatome der Methylenbrücke (C^3) in (4) leicht wandern. Die Gruppierung (4) erweist sich jedoch als äußerst stabil, wenn C^5 als Brückenkopf-C-Atom in ein polycyclisches System eingebaut ist, wie dies für den hier beschriebenen Komplex (2) zutrifft. (2), $\text{Fp} = 133\text{--}134^\circ\text{C}$, entsteht als Hauptprodukt bei der Reaktion von Bullvalen (1) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^[11] neben sechs isomeren Komplexen der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ und einem Komplex $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Die Halbwertszeit für den thermischen Zerfall von (2) bei 135°C in n-Octan beträgt ca. 20 Std.

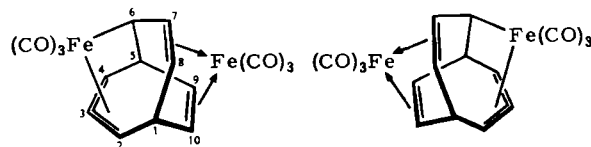


Abb. 1. Die Enantiomere der Verbindung (2).

Da (1) sowohl eine nichtkonjugierte Dien-Einheit als auch eine Vinylcyclopropan-Gruppe in der für die Komplexbildung günstigen Anordnung enthält, können in Abhängigkeit vom verwendeten Metallsystem aus (1) sowohl 1,4-Dien-Komplexe als auch Vinylcyclopropan-Komplexe erhalten werden. An Mo(CO)_4 - oder W(CO)_4 -Gruppen wird das 1,4-Dien unter Erhaltung des Cyclopropanrings komplex gebunden^[12]. An elektronenreicheren Metalleinheiten wie Fe(CO)_3 tritt Spaltung des Cyclopropanrings ein.

Störungsrechnungen am einfachen Hückel-Modell des Butadiens ergeben bei Vergrößerung des Abstands $\text{C}^4\text{--C}^6$ in (4) eine Energieabnahme der antibindenden und eine Energiezunahme der bindenden Orbitale. Dies bedeutet erhöhte Rückbindung vom Metall zum Ligand in (2) gegenüber Butadien- Fe(CO)_3 (6). Experimentell läßt sich dies durch die Zunahme der ν_{CO} -Frequenzen im IR-Spektrum von (2) im Vergleich zu (6) nachweisen:

$\bar{\nu}_{\text{CO}}$ in cm^{-1} (Hexan-Lösung)

(6): 2054, 1989, 1979

(2): (a) 2054, 1996, 1992;

(b) 2024, 1980, 1964.

a = 2,3,4,6-tetrahapto- Fe(CO)_3

b = 7,8,9,10-tetrahapto- Fe(CO)_3

Das CH-Gerüst von (2) wurde durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit Doppelresonanz- und „Tickling“-Experimenten aufgrund des beobachteten Kopplungsmusters bestimmt^[13]. Da die relative Lage der Resonanzsignale stark vom Lösungsmittel abhängt, wurden die Messungen sowohl in CS_2 - als auch in C_6H_6 -Lösung durchgeführt.

Die H-Atome H^2 , H^3 , H^4 bilden ein Allyl-System, dessen chemische Verschiebung^[14] $\text{H}^2 = 5.15$, $\text{H}^3 \approx \text{H}^4 \approx 5.4 \tau$ ^[15], den bei ähnlichen Komplexen beobachteten Werten entspricht^[16].