

In flüssigem Schwefelkohlenstoff 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_5^+ 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 Thio-pyrimidin-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.

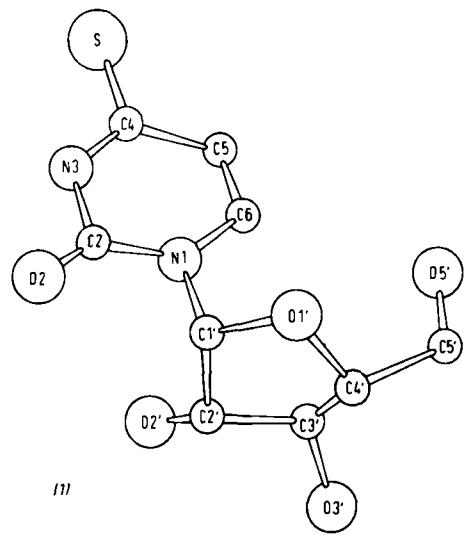


Abb. 1. Struktur des 1- β -D-Arabinofuranosyl-4-thiouracils (1), projiziert entlang der kristallographischen α -Achse.

(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 Atoparameter 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,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 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 Riboseresten vergleichbarer 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 *-anti*-clinal (-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) 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 (ihre komplexchemisches Verhalten ist dem des Triphenylphosphans ähnlich^[3]), war es interessant zu untersuchen, inwieweit derartige Reaktionen auch auf Aminophosphan-Metallcarbonyle 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.