

$12(2) \rightarrow 3(3) + 3(4) + S_8[AsF_6]_2$  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- $\beta$ -D-Arabinofuranosyl-4-thiouracil

Von Wolfram Saenger und Volker Jacobi[\*]

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

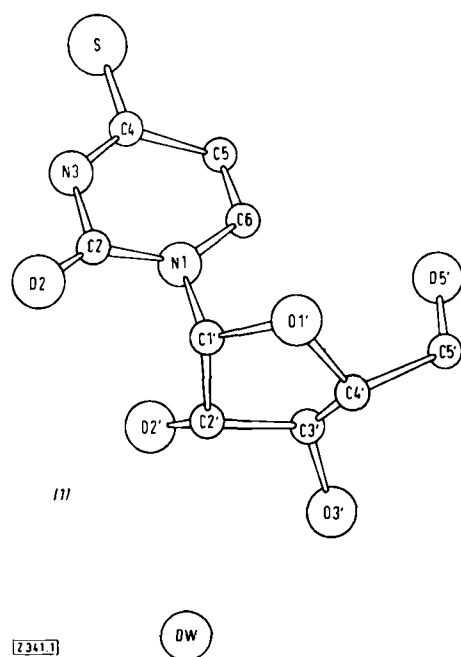


Abb. 1. Struktur des 1- $\beta$ -D-Arabinofuranosyl-4-thiouracils (**1**), projiziert entlang der kristallographischen a-Achse.

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

b) Der 4-Thiouracilrest liegt wie in 4-Thiouridin, 3'-O-Acetyl-4-thiothymidin<sup>[5]</sup>, 2,4-Dithiouridin<sup>[6]</sup> und 1-Methyl-4-thiouracil<sup>[7]</sup> 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  $-80^\circ$ , 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.  $-140^\circ$  bei  $C3'$ -*endo*-Ribonucleosiden, bei (**1**) dagegen etwa  $-29^\circ$ , d. h. die  $C1'-N1$ - und  $C2'-O2'$ -Bindungen sind im ersten Fall in „*trans*“-Stellung (*trans*-planar oder -*anticlinal* (-ac)<sup>[8]</sup>), im zweiten Fall in „*cis*“-Stellung (*cis*-planar oder -*syn*-periplanar (-sp)<sup>[8]</sup>).

Die Lage von  $O5'$  relativ zur Arabinose wird durch die Diederwinkel  $O5'-C5'-C4'-O1'$  und  $O5'-C5'-C4'-C3'$  angegeben<sup>[9]</sup>, die hier ca.  $-55^\circ$  und  $62^\circ$  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)<sup>[1]</sup>

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<sup>[2]</sup>. Da sich Trisaminophosphane sehr gut als Komplexliganden eignen (ihr komplexchemisches Verhalten ist dem des Triphenylphosphans ähnlich<sup>[3]</sup>), 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.