

den Benzolkerne ohne Drehung um die dreizähliges Symmetriechse blasebalgartig verändert werden.

Die Frage, ob die wiedergegebene Konformation für (2) mit drei nach innen gerichteten Schwefelatomen im [5.5.5]-(1,3,5)Cyclophan-System bevorzugt ist^[4], versuchten wir durch Synthese des 2,4,13,15,24,26-Hexathia[5.5.5](1,3,5)-cyclo-2-phans (3) zu klären. Bei überwiegendem Vorliegen der Konformation (3a), die durch Molekülmodelle nahegelegt wird, ist mit einer S—CH₂—S-Absorption bei vergleichsweise hoher Feldstärke zu rechnen, da die nach innen gekehrten Methylen-Protonen dem Anisotropieeffekt beider Benzolkerne ausgesetzt sein sollten. Für die Konformation (3b) ist dagegen keine nennenswerte Verschiebung der Signale gegenüber denen der offenkettigen Vergleichsverbindung Bis(benzylthio)methan zu erwarten.

(3) [fast farblose Kristalle, $F_p > 380^\circ\text{C}$, Zers.; aus (CH₃)₂SO] erhielten wir in 10-proz. Ausbeute bei der Umsetzung von 1,3,5-Tris(mercaptopropyl)benzol mit Methylenbromid im Molverhältnis 2:3 nach dem Verdünnungsprinzip in tert. Butanol als Lösungsmittel. Die angegebene Konstitution (3) stützt sich zunächst auf die S-Analyse und die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung.

Auch hier ist das ¹H-NMR-Spektrum von entscheidender Aussagekraft: Man beobachtet [in (CD₃)₂SO] drei Singulette: $\tau = 3.2$ (6 aromat. Protonen), 6.5 (12 Benzylprotonen), 6.9 ppm (6 S—CH₂—S-Protonen). Ein Vergleich mit den analogen Signalen von Bis(benzylthio)methan [$\tau = 6.8$ (2 S—CH₂—S-Protonen) und 6.4 ppm (4 Benzylprotonen), in (CD₃)₂SO] zeigt keine signifikante Verschiebung nach höherer Feldstärke. Ob dieser Befund darauf zurückzuführen ist, daß die Konformation (3a) im zeitlichen Mittel nur kurz durchlaufen wird, oder ob die Benzolkerne wegen des großen C—S-Abstands von den nach innen gekehrten Protonen zu weit entfernt sind, soll durch Synthese weiterer Vertreter dieses Verbindungstyps erhellt werden. Ebenfalls soll geprüft werden, ob sich Metallatome oder -ionen in die Hohlräume der Verbindungen (1)–(3) einbauen lassen.

Eingegangen am 27. März 1972 [Z 638]

[1] Vielfach überbrückte aromatische Verbindungen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: F. Vögtle u. R. G. Lichtenhaller, Tetrahedron Lett. 1972, im Druck.

[2] F. Vögtle u. R. G. Lichtenhaller, noch unveröffentlicht.

[3] Vollständige Bezeichnung nach der Phan-Nomenklatur für (1): 4,11,24-Trioxo-2,13,22-trithia[4.4.4](1,3,5)cyclo-2-phan; für (2): 5,12,16,23,27-Hexaoxo-3,14,25-trithia[5.5.5](1,3,5)cyclo-2-phan.

[4] Vgl. A. J. Hubert, J. Chem. Soc. C 1967, 6.

Komplex-Verschiebungsreagens für ¹³C-NMR-Untersuchungen von Kohlenhydraten

Von Wolfgang Voelter, Claus Bürvenich und Eberhard Breitmaier^[*]

Durch Anwendung der Puls-Fourier-Transform-Technik^[1] ist die NMR-Spektroskopie empfindlicher geworden. Seitdem wird die ¹³C-Resonanz in zunehmendem Umfang zur Bestimmung der Konfiguration und Kon-

[*] Doz. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. C. Bürvenich und Doz. Dr. E. Breitmaier
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

formation von Kohlenhydraten^[2] und Nucleosiden^[3, 4] eingesetzt.

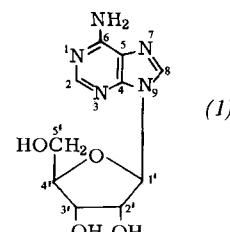
Die ¹³C-Signalzuordnungen bei Kohlenhydraten werden durch Vergleich der Spektren analoger Verbindungen sowie anhand folgender, durch zahlreiche Messungen bestätigter Gesetzmäßigkeiten getroffen^[1–5]:

1. Die Resonanzen von Desoxykohlenstoffatomen erscheinen bei höchstem Feld.
2. Die Signale der anomeren Kohlenstoffatome liegen bei tiefstem Feld.
3. Ein Pyranosekohlenstoffatom mit axialer Hydroxygruppe ist im allgemeinen stärker abgeschirmt als das ihm entsprechende mit äquatorialer Hydroxygruppe.
4. Beim Wechsel einer Pyranosehydroxygruppe von äquatorial nach axial werden die Signale γ -ständiger Kohlenstoffatome mit axialem Wasserstoffatom auf derselben Seite des Rings nach hohem Feld verschoben.
5. Durch Substitution eines Hydroxywasserstoffatoms durch eine Methylgruppe wird das Signal des dem Sauerstoffatom nächstliegenden Ringkohlenstoffatoms um 6 bis 12 ppm nach tiefem Feld verschoben.

Bei mutarotierenden Zuckern hat sich die Spektrenaufnahme vor und nach Einstellung des Mutarotationsgleichgewichtes zur Signalzuordnung von Anomerenpaaren besonders bewährt^[5].

Eine neue Möglichkeit zum Nachweis bestimmter Konformationen und Konfigurationen von Zuckern oder Zuckerresten besteht im Vergleich der ¹³C-Spektren des Zuckers und seines Boratkomplexes. (Für ähnliche Zwecke läßt sich der Circulardichroismus bei Molybdän- und Kupferkomplexen von Kohlenhydraten heranziehen^[6, 7].)

An den Beispielen Adenosin und 2'-Desoxyadenosin soll die Verwendung von Borat als Komplex-Verschiebungsreagens demonstriert werden.



Ähnlich wie beim Molybdat-Ion^[6] ist die Komplexbildung mit Borat pH-abhängig. Zum Nachweis des Zucker-Borat-Komplexes werden die ¹³C-Signale von Adenosin (1) mit und ohne Borat in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgenommen (vgl. Abb. 1a und 1b).

Die Signalzuordnung erfolgt analog zu früheren Arbeiten^[3].

Abbildung 1a zeigt, daß sich die ¹³C-Signale von C-1' bis C-5' von pH=1 bis 10 um weniger als 0.5 ppm ändern. Stärkere Verschiebungen treten außer für C-5 bei den Signalen der übrigen Adenyl-C-Atome bei niedrigen pH-Werten auf. Bei 6-substituierten Purinen erfolgt die Protonierung zunächst an N-1 (pK-Werte 2–4)^[8]. Durch die Protonenlagerung wird die Elektronendichte von C-5 kaum beeinflußt; die Resonanzen von C-2, C-4 und C-6 werden nach höherem Feld, das Signal von C-8 wird nach tiefem Feld verschoben (Abb. 1a und 1b). Die durch Monoprotonierung verursachte Hochfeldverschiebung der Signale von C-2 und C-6 kann nach

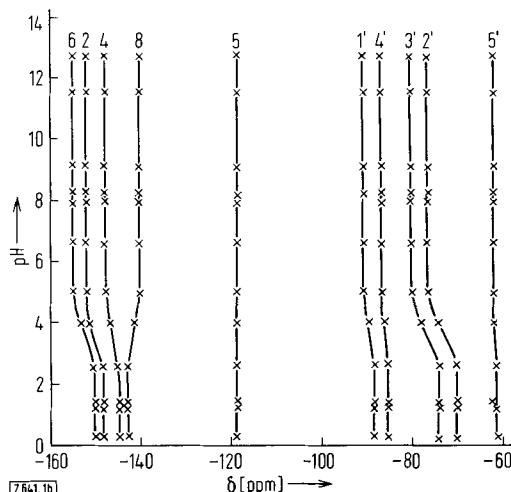


Abb. 1a. pH-Abhängigkeit der ^{13}C -Signale von Adenosin-Lösungen. Die Lösungen enthielten je nach Löslichkeit 30–270 mg Adenosin/5 ml.

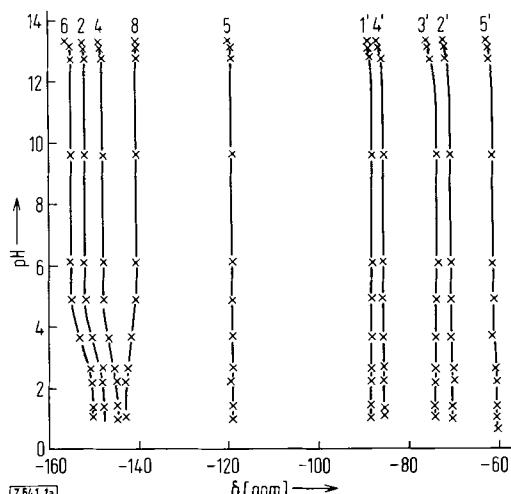


Abb. 1b. pH-Abhängigkeit der ^{13}C -Signale von Adenosin-Borat-Lösungen. Die Lösungen enthielten je nach Löslichkeit 30–270 mg Adenosin/5 ml und 100 mg Borsäure.

der von Pugmire und Grant^[9] an sechsgliedrigen Heterocyclen gefundenen Regel erklärt werden. Die bei Pyrimidin beobachtete pH-Abhängigkeit der ^{13}C -Resonanzen lässt sich jedoch nicht auf C-5 des Purinsystems übertragen.

Abbildung 1b zeigt die pH-Abhängigkeit der ^{13}C -Signale von Adenosin-Borat-Lösungen. Die Resonanzen der Adenyl-C-Atome stimmen praktisch mit denen aus Abbildung 1a überein. Die Signale von C-2' und C-3' werden jedoch in Gegenwart von Borat bei pH > 6 um ca. 6 ppm nach tiefem Feld verschoben. Die Komplexbildung der benachbarten *cis*-ständigen Hydroxygruppen von C-2' und C-3' mit Borat kann demnach eindeutig durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie erkannt werden. Während das Signal von C-5' durch die Komplexbildung kaum beeinflusst wird, erfahren die Signale der C-2' und C-3' benachbarten C-Atome 1' und 4' ebenfalls eine leichte, aber eindeutig erkennbare Tieffeldverschiebung.

Fehlt die Hydroxygruppe an C-2', dann verliert der Riboserest sein Chelatbildungsvermögen mit Borat. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von 2'-Desoxyadenosin-Lösungen mit und ohne Borat sind praktisch gleich.

Aus den hier beschriebenen ^{13}C -Untersuchungen geht hervor, daß sich Borat als Komplex-Verschiebungsreagens besonders zum Nachweis benachbarter, *cis*-ständiger Hydroxygruppen in der Kohlenhydratchemie eignet. Die Information erhält man ohne großen experimentellen Aufwand durch je eine Messung der auf pH = 10 eingestellten Probenlösung einmal ohne und einmal mit Boratzusatz. Außerdem kann die Methode zur Aufklärung bisher nicht eindeutiger Strukturen dieser Verbindungsklasse eingesetzt werden^[10].

Die ^1H -breitbandentkoppelten Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-HFX-90-Multikern-Spektrometer aufgenommen. Die (Desoxy)-Adenosin- und (Desoxy)-Adenosin-Borat-Lösungen wurden mit Natriumlauge oder Salzsäure verschiedener Molarität auf die angegebenen pH-Werte eingestellt.

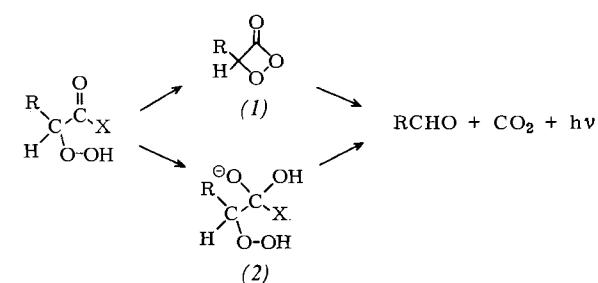
Ein eingegangen am 10. April 1972 [Z 641]

- [1] E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Angew. Chem. 83, 659 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 673 (1971).
- [2] D. E. Dorman u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1355 (1970); A. S. Perlin, B. Casu u. H. J. Koch, Canad. J. Chem. 48, 2596 (1970); E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Chimia 25, 362 (1971); E. Breitmaier, W. Voelter, G. Jung u. C. Tänzer, Chem. Ber. 104, 1147 (1971).
- [3] A. J. Jones, D. M. Grant, M. W. Winkley u. R. K. Robins, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4079 (1970); E. Breitmaier, G. Jung u. W. Voelter, Chimia 26, 136 (1972).
- [4] E. Breitmaier u. W. Voelter, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem., im Druck.
- [5] W. Voelter, E. Breitmaier u. G. Jung, Angew. Chem. 83, 1011 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 935 (1971).
- [6] W. Voelter, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 15 (1969); W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg u. C. Djerassi, Chem. Ber. 102, 1005 (1969); W. Voelter, G. Kuhfittig u. E. Bayer, Angew. Chem. 82, 985 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 964 (1970).
- [7] H. Bauer, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1972; H. Vergin, H. Bauer, G. Kuhfittig u. W. Voelter, Z. Naturforsch., im Druck.
- [8] A. M. Fiskin u. M. Beer, Biochemistry 4, 1289 (1965).
- [9] R. J. Pugmire u. D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 90, 697 (1968).
- [10] E. W. Malcolm, J. W. Green u. H. A. Swenson, J. Chem. Soc. 1964, 4669.

(1-Adamantyl)- α -peroxy lacton: Synthese, Kinetik und Lumineszenz^{[**][1, 2]}

Von Waldemar Adam und Hans-Christian Steinmetzer^[*]

α -Peroxy lactone (1) wurden als wirksame Vorstufen in der Biolumineszenz des Leuchtkäfers^[3] und von *Cypridina*



[*] Prof. Dr. W. Adam und Dr. H.-Chr. Steinmetzer
Chemistry Department, University of Puerto Rico,
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Cyclische Peroxide, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: W. Adam u. L. Szendrey, Tetrahedron Lett., im Druck. Diese Arbeit wurde von National Science Foundation, dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society, der Research Corporation und der A. P. Sloan Foundation unterstützt. H.-Chr. St. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Reisestipendium.