

Tabelle 1. Eigenschaften der aus (1a) dargestellten Verbindungen (2)–(5). T = Thymin. [a].

Verb.	X	R oder R'	λ_{\max} [nm] (CH ₃ OH)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$ [b]	F _p [°C] [c]	$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl ₃) [°]	Ausb. [%] [d]	Chromatogr. Fließmittel [e]
(2)	CH ₃ SO ₂ N	N(CH ₃) ₂	262	10.5	210	-24.4	20	Aceton: CHCl ₃ 8:2
(3)	O	N(CH ₃) ₂	264	9.78	230	-41.1	20	Essigester: C ₂ H ₅ OH 8:2
(4)	O	p-AcO—C ₆ H ₄	262	10.4	137	-43.9	18	CHCl ₃ :C ₂ H ₅ OH 14:1
(5)	O	p-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄	252	29.1	220	-8.6	17	CHCl ₃ :C ₂ H ₅ OH 14:1

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und wurden durch NMR-Spektren (100 MHz) belegt.

[b] Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät Beckman DBG gemessen.

[c] Nicht korrigiert.

[d] Gesamtausbeute Thymidin → (1a) → (6) → Produkt (nicht optimiert).

[e] Präparative Chromatographie an Kieselgel 60 (Merck).

Stabilität gegen Phosphatasen: Die Verbindungen (2)–(5) wurden in 10⁻³ bis 10⁻⁴ M Lösung in Trispuffer (pH = 7.5, 0.2 M) und Rattenleberhomogenat („pH-5-Leberenzym“) bei 37°C inkubiert. Das hydrolyseempfindliche (4) wurde gespalten, (2), (3) und (5) waren stabil.

Thymidin-3',5'-cyclo(dimethylamido)phosphit (1a)

Zu einer Suspension von 1.2 g Thymidin in 50 ml wasserfreiem Dioxan gibt man 0.5 ml Tris(dimethylamino)-phosphan, erhitzt unter gutem Rühren langsam auf 80°C und hält 8 Std. bei dieser Temperatur. Diese Lösung kann direkt mit Mesylazid zu (2) umgesetzt werden. Für die Oxidation zu (3) und (4) dampft man die Dioxanlösung im Vakuum zweimal ein und extrahiert (1a) bei Raumtemperatur mit Essigester.

Thymidin-3',5'-cyclo(dimethylamido)-N-mesylimidophosphat (2)

Zu der Dioxanlösung von (1a) gibt man 2 Äquivalente Mesylazid und lässt 15 Std. bei Raumtemperatur stehen. Man dampft im Vakuum zur Trockne und chromatographiert den Rückstand (siehe Tabelle 1). (2) wird zuerst eluiert.

Thymidin-3',5'-cyclo(dimethylamido)phosphat (3)

Zur Essigesterlösung von (1a) gibt man 1.1 Äquivalente m-Chlorperbenzoësäure und nach 10 min 1.1 Äquivalente 2,6-Lutidin. Man dampft im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand (siehe Tabelle 1). (3) wird zuerst eluiert.

Thymidin-3',5'-cyclo(p-acetoxyphenyl)phosphat (4)

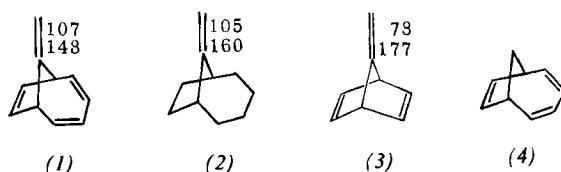
Zur Essigesterlösung von (1a) gibt man 3 Äquivalente p-Acetoxy-phenol und leitet bei Raumtemperatur etwa 40 Std. CO₂ ein. Dann gibt man 1.1 Äquivalente tert.-Butyl-hydroperoxid zu, dampft im Vakuum ein und chromatographiert den Rückstand (siehe Tabelle 1). Zuerst wird überschüssiges p-Acetoxy-phenol, dann (4) eluiert.

Eingegangen am 11. September 1972 [Z 733 b]

Methylen-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien^[1]

Von Manfred T. Reetz, Reinhard W. Hoffmann, Werner Schäfer und Armin Schweig^[1]

Wir berichten über Synthese und Eigenschaften von Methylen-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (1) und 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nonan (2): Ausgehend von Bicyclo-



[4.2.1]nona-2,4,7-trien^[2] erhielten wir durch Wittig-Olefinierung in Äther/THF nach gaschromatographischer

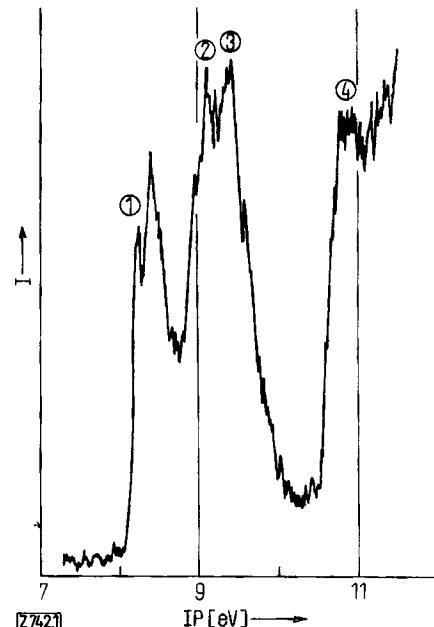


Abb. 1. Photoelektronenspektrum [10] von Methylen-bicyclo[4.2.1]-nona-2,4,7-trien (1).

[*] Dr. M. T. Reetz und Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Fachbereich Chemie der Universität
3550 Marburg, Lahmberge
Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. W. Schäfer
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
3550 Marburg, Biegenstraße 12

[1] G. Baschang u. V. Kvita, Angew. Chem. 85, 43 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 1 (1973).

[2] N. K. Kochetkov, E. E. Nifant'ev, I. P. Gudkova u. M. P. Koroteev, Zh. Obshch. Khim. 40, 2199 (1970).

Abtrennung (1) in 44% Ausbeute: $F_p = 29\text{--}32^\circ\text{C}$; NMR (CCl_4): $\tau = 3.80\text{--}4.36(\text{m}), 4.75(\text{s}), 5.33(\text{s}), 6.66(\text{d}, J = 6.5 \text{ Hz})$ wie 2:1:1:1; IR: 3080, 2980, 1675, 1580, 1380 cm^{-1} ; UV (Cyclohexan): Maxima bei 265 nm ($\lg \epsilon = 3.58$), 260(3.59), 217(3.57), Schultern bei 275(3.31), 245(3.52). Ähnlich ließ sich (2) aus Bicyclo[4.2.1]nonan-9-on^[2] mit 37% Ausbeute darstellen: $F_p = 42^\circ\text{C}$; NMR (CCl_4): $\tau = 5.28(\text{s}), 7.2\text{--}7.5(\text{m}), 7.8\text{--}8.9(\text{m})$ wie 1:1:6; IR: 2950, 2895, 1650, 1460, 1450 cm^{-1} .

(1) enthält drei räumlich benachbarte π -Systeme, die im klassischen Sinne nicht konjugiert sind. Trotzdem zeigt das Photoelektronenspektrum von (1) (Abb. 1) eine Wechselwirkung. Informationen über die Energieniveaus der

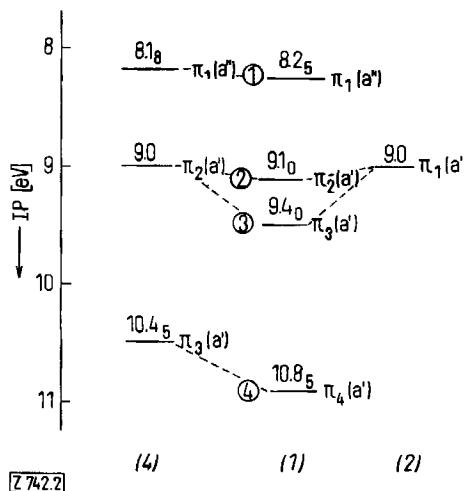


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der obersten besetzten MOs in Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (4), Methylen-bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (1) und 9-Methylen-bicyclo[4.2.1]nonan (2). Die über den Niveaus gedruckten Zahlen sind vertikale Ionisierungspotentiale. Die MOs sind nach den irreduziblen Darstellungen (a'', a') der C_2 -Symmetriegruppe klassifiziert.

„isolierten“ π -Systeme in (1) geben die PE-Spektren von (2) und (4)^[3]. Dem Korrelationsdiagramm (Abb. 2) kann man entnehmen, daß das HOMO („highest occupied MO“) des Butadien-Teilsystems von (4) energetisch unverändert in (1) erscheint, da aus Symmetriegründen keine Kopplung mit den anderen π -Teilsystemen möglich ist. Weiterhin zeigt das Korrelationsdiagramm, daß die beiden MOs der Äthylen-Einheiten in (2) und (4) zufällig energiegleich sind und daß deren Wechselwirkung in (1) zu einer deut-

lichen Aufspaltung führt. Dabei legen MINDO/2-Berechnungen^[4] eine Zuordnung von π_2 in (1) als π -bindend und π_3 als π -antibindend nahe, was auf eine dominierende hyperkonjugative (through bond^[5]) Wechselwirkung hinweist. Ob neben dieser bishomo-konjugativen^[6] Wechselwirkung in (1) eine zusätzliche, ebenfalls symmetrieverlaubte Wechselwirkung von π_3 mit dem symmetrischen Butadien-MO zu einem bicycloaromatischen^[7] System beteiligt ist, kann erst anhand weiterer Modellverbindungen geklärt werden.

Eine Wechselwirkung der π -Systeme könnte zu einer Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung führen^[8,9]. Deswegen untersuchten wir die ^{13}C -NMR-Spektren von (1) und (2). Die Differenz der chemischen Verschiebung (in ppm zu tieferen Feld von Tetramethylsilan) zwischen C^9 und C^{10} ergab sich bei (1) zu 41 ppm. Diese Differenz ist deutlich kleiner als bei ω -Methylen-bicyclo[n.2.1]alkanen [50–60 ppm, vgl. (2)]. Letztere ist wiederum erheblich kleiner als die bei (3) (99 ppm)^[9]. Dies könnte daran liegen, daß die exocyclische Doppelbindung in (1) in geringem Umfang Ladung an das übrige π -System – im Gegensatz zu (3) – abgibt.

Eingegangen am 28. September 1972, ergänzt am 20. Oktober 1972
[Z 742]

[1] 17. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: A. Schweig, U. Weidner u. G. Manuel, J. Organometal. Chem., im Druck.

[2] T. A. Antkowiak, D. C. Sanders, G. B. Trimitsis, J. B. Press u. H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5366 (1972).

[3] P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).

[4] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.

[5] R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1972).

[6] S. Winstein, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 141 (1969).

[7] M. J. Goldstein u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).

[8] Eine Betrachtung nach Goldstein und Hoffmann [7] läßt keinen Schluß zu, ob und in welcher Richtung die exocyclische Doppelbindung in (1) polarisiert sein sollte, da sowohl eine positive als auch eine negative Partialladung an C^9 zu einem bicycloaromatischen System führen kann.

[9] R. W. Hoffmann, R. Schüttler, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 533 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 512 (1972).

[10] Die He-I(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden auf einen PS-16-Photoelektronenspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Beaconsfield (England), aufgenommen.