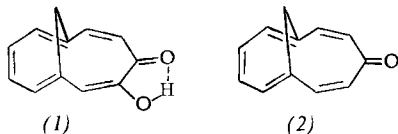


Kristallstruktur von 2-Hydroxy-4,9-methano[11]annulenon

Von D. W. J. Cruickshank, G. Filippini und O. S. Mills^[*]

Kürzlich gelangen die Synthesen mehrerer 10π -Elektronen-Analoga von Tropon^[1] und Tropolon^[2] sowie die Röntgen-Strukturanalyse zweier [11]Annulenone^[3,4]. Hier teilen wir die wichtigsten Strukturdaten eines Hydroxyannulenons – 2-Hydroxy-4,9-methano[11]annulenon (1)^[2]**] – mit. (1) kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, mit $a=8.448$, $b=8.184$, $c=7.803$ Å; $\alpha=110.10$, $\beta=69.09$, $\gamma=92.38^\circ$. Es wurden 1639 von einem computer-gesteuerten Einkristall-Diffraktometer gemessene Reflexe ausgewertet; die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis $R=6.0\%$ verfeinert.



Vorab sei bemerkt, daß Tropon als nahezu planares Molekül (leicht wannenförmig) mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vorliegt^[5], daß seine Derivate^[6] ähnlich gebaut sind und daß Tropolon sowie substituierte Tropolone ebenfalls alternierende Bindungslängen aufzuweisen scheinen^[7].

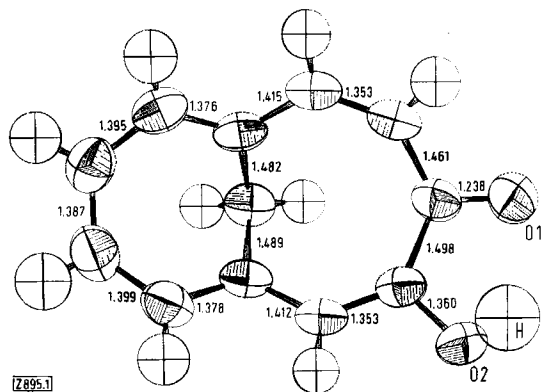


Abb. 1. Kristallstruktur von 2-Hydroxy-4,9-methano[11]annulenon (1).

Wie wir fanden (Abb. 1), zeigt (1) sowohl alternierende Bindungslängen als auch delokalisierte Doppelbindungen: Der achtgliedrige Ring, der die α -Hydroxyketon-Gruppierung enthält, hat zwei formale Doppelbindungen, deren (unabhängige) Längen 1.353 Å betragen. Das ist nur wenig mehr als der Standardwert für eine isolierte Doppelbindung^[8].

Die C—C-Bindungen im Cycloheptatrienring – abgesehen von denen der Methylenbrücke – variieren dagegen in ihrer Länge nur zwischen 1.376 und 1.399 Å. Demnach weist dieser Ring eine beträchtliche Delokalisierung auf – stärker als in 4,9-Methano[11]annulenon (2) (1.366 –

1.422 Å), 1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure (1.378 – 1.426 Å)^[9] und sogar in Cycloheptatrien (1.356 – 1.446 Å)^[10] oder seinen Derivaten (z. B. 1.35 – 1.45 Å)^[11].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (1)^[2] sind mit unseren Ergebnissen in Einklang. Das Multiplett ($\tau=2.5$ – 3.2 ppm) erscheint in einem ähnlichen Bereich wie dasjenige von 1,6-Methano[10]annulen^[12], das einem delokalisierten System entspricht (Bindungslängen s.^[9]), während bei Cycloheptatrien Werte von $\tau=3.4$ – 3.9 ppm auftreten. Bei solcher Delokalisierung kann ein ausgeprägter Ringstrom erwartet werden und folglich eine unterschiedliche Absorption des *syn*- und des *anti*-Protons der Methylengruppe. Die beobachtete Differenz von 0.7 ppm muß auf dem abschirmenden Effekt des Ringstroms auf das eine Proton und der CO-Gruppe auf das andere Proton beruhen. Wenn man jedoch die Spektren von (1) und von (2) vergleicht, muß die unterschiedliche Molekülform berücksichtigt werden; (1) ist flacher als (2), wahrscheinlich weil seine Wasserstoffbrücke im Gegensatz zu der in kristallinem Tropolon^[7] [und folglich in (2)] intramolekular ist. Bei dieser Formänderung wird der transannuläre Abstand vom *anti*-Methylen-Proton zum Carbonyl-Kohlenstoffatom von 2.46 Å in (2) auf 2.64 Å in (1) vergrößert.

In der vorliegenden Analyse haben wir die Lagen aller Wasserstoffatome bestimmt und zufriedenstellend verfeinert. Diese direkten Beobachtungen bestätigen, daß die Hydroxygruppe sich an C-2 befindet, was ebenso aus der Lage der Doppelbindungen hervorgeht^[2].

Die annähernde Spiegelsymmetrie der Gesamtstruktur wird nur durch die Hydroxygruppe gestört. Die C—O-Abstände in der Carbonyl- und der Hydroxygruppe haben die üblichen Werte.

Eingegangen am 16. Juli 1973 [Z 895]

[1] W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970).

[2] J. Reisdorff u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 208 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 218 (1972).

[3] D. W. Hudson u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1971, 153.

[4] R. L. Beddoes u. O. S. Mills, Isr. J. Chem. 10, 485 (1972).

[5] M. J. Barrow, O. S. Mills u. G. Filippini, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 66; M. Ogasawara, T. Iijima u. M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 3277 (1972).

[6] T. Hata, H. Shimanouchi u. Y. Sasada, Tetrahedron Lett. 1969, 753; D. W. J. Cruickshank, G. Filippini u. O. S. Mills, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 101; K. Ibata, T. Hata, H. Shimanouchi u. Y. Sasada, ibid. 1972, 339; D. J. Watkin u. T. A. Hamor, J. Chem. Soc. B 1971, 2167; K. Ibata, H. Shimanouchi u. Y. Sasada, Chem. Lett. Jap. 1973, 269.

[7] S. Ito, Y. Fukazawa u. Y. Iitaka, Tetrahedron Lett. 1972, 741, 745; H. Shimanouchi u. Y. Sasada, ibid. 1970, 2421; Acta Crystallogr. B 29, 81 (1973).

[8] Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 18 (1965).

[9] M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta 48, 1429 (1965).

[10] M. Traetteberg, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4265 (1964).

[11] R. E. Davis u. A. Tulinsky, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4583 (1966).

[12] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

Trijodgerman^[**]

Von Friedrich Höfler und Ernst Brandstätter^[*]

Aus der Reihe der Trihalogengermane waren bisher nur HGeCl_3 und HGeBr_3 bekannt; sie neigen zu Zersetzungen

[*] Doz. Dr. F. Höfler und Dipl.-Ing. E. Brandstätter
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
A-8010 Graz, Stremayrgasse 16 (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, unterstützt.

[*] Prof. Dr. D. W. J. Cruickshank
Department of Chemistry, University of
Manchester, Institute of Science and Technology
Manchester (England)

Dr. G. Filippini
z. Z. Istituto di Chimica Fisica, Università di Milano (Italien)

Prof. Dr. O. S. Mills
Department of Chemistry, University of Manchester
Manchester M13 9PL (England)

[**] Wir danken Prof. E. Vogel für (1)-Kristalle.

nach Gl. (1b)^[1] oder auch zu GeX_4 , GeX_2 und H_2 ^[2]. Trijodgerman, HGeJ_3 , wurde lediglich als Intermediärprodukt bei Gernylierungsreaktionen von Olefinen mit GeJ_2 /57-proz. wäbr. HJ vermutet^[3,4].

Nachdem uns durch Auflösen von GeBr_2 ^[5] in wasserfreiem HBr die Darstellung von reinem, GeBr_4 -freiem HGeBr_3 gelungen war, haben wir nun gefunden, daß HGeJ_3 beim Aufkondensieren von wasserfreiem HJ auf reines GeJ_2 in quantitativer Ausbeute entsteht [Gl. (1a)]:



Die schwach gelbliche Lösung ist unterhalb -50°C haltbar, bei Raumtemperatur tritt allmählich Zersetzung nach



(ca. 50 % nach 7 d) ein, Dismutation zu H_2GeJ_2 und GeJ_4 ist nicht zu beobachten. Beim Abziehen des Lösungsmittels HJ, selbst bei tiefer Temperatur, verbleibt nur GeJ_2 als fester Rückstand [Gl. (1b)]. Auch andere Darstellungsversuche durch Umhalogenierung mit HGeCl_3/HJ , $\text{HGeCl}_3/\text{GeJ}_4$ oder $\text{HGeCl}_3/\text{HSiJ}_3$ als Reaktanden führten zu GeJ_2 . Hingegen entsteht HGeJ_3 glatt beim Aufkondensieren von überschüssigem HJ auf GeBr_2 . In einer Suspension von GeJ_2 in 57-proz. wäbr. HJ konnten wir jedoch keine Bildung von Trijodgerman feststellen.

Demnach ist HGeJ_3 nur in flüssigem HJ existenzfähig, so daß auch sein Raman-Spektrum an solchen Lösungen gemessen wurde. Es zeigt die für ein C_{3v} -Molekül geforderten drei polarisierten sowie drei depolarisierten Linien (Tabelle 1). Die Frequenzen sind in den erwarteten Bereichen, die sich aus Korrelationen und vergleichenden Schwingungsberechnungen für die Reihen HGeX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$, Br ^[6], J) und $\text{HGeX}_3/\text{GeX}_4$ ergeben.

Tabelle 1. Grundschnwingungen (cm^{-1}) aus dem Raman-Spektrum von HGeJ_3 .

| Rasse | | $\tilde{\nu}$ | Zuordnung |
|-------|---------|---------------|---------------------------|
| A_1 | ν_1 | 2068 (0.5, p) | νGeH |
| | ν_2 | 203 (10, p) | $\nu_4\text{GeJ}_3$ |
| | ν_3 | 93 (5, p) | $\delta_4\text{GeJ}_3$ |
| E | ν_4 | 260 (1.5, dp) | $\nu_{as}\text{GeJ}_3$ |
| | ν_5 | 66 (6, dp) | $\delta_{as}\text{GeJ}_3$ |
| | ν_6 | 643 (0.6, dp) | δHGeJ |

νGeH und δHGeJ sind geringfügig konzentrationsabhängig; in sehr verdünnten Lösungen liegen sie um $5\text{--}8\text{ cm}^{-1}$ höher.

Bei der Reaktion stöchiometrischer Mengen HJ mit GeBr_2 oder einem $\text{GeBr}_4/\text{GeJ}_2$ -Gemisch bilden sich neben HGeJ_3 auch die gleichfalls nicht isolierbaren Trihalogenide HGeBrJ_2 und HGeBr_2J , die anhand ihrer Leitfrequenzen im Raman-Spektrum (220 sst, p bzw. 239 cm^{-1} sst, p) erkannt werden können.

Eingegangen am 30. Juli 1973 [Z 896]

[1] E. Wiberg u. E. Amberger: Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV. Elsevier, London 1971.

[2] M. L. Delwaule, J. Phys. Chem. 56, 355 (1952).

[3] P. Mazerolles u. G. Manuel, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 2511.

[4] V. F. Mironov, L. N. Kalinina, E. M. Berliner u. T. K. Gar, Zh. Obshch. Khim. 40, 2597 (1970).

[5] M. D. Curtis u. P. Wolber, Inorg. Chem. 11, 431 (1972).

[6] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer, Heidelberg 1966.

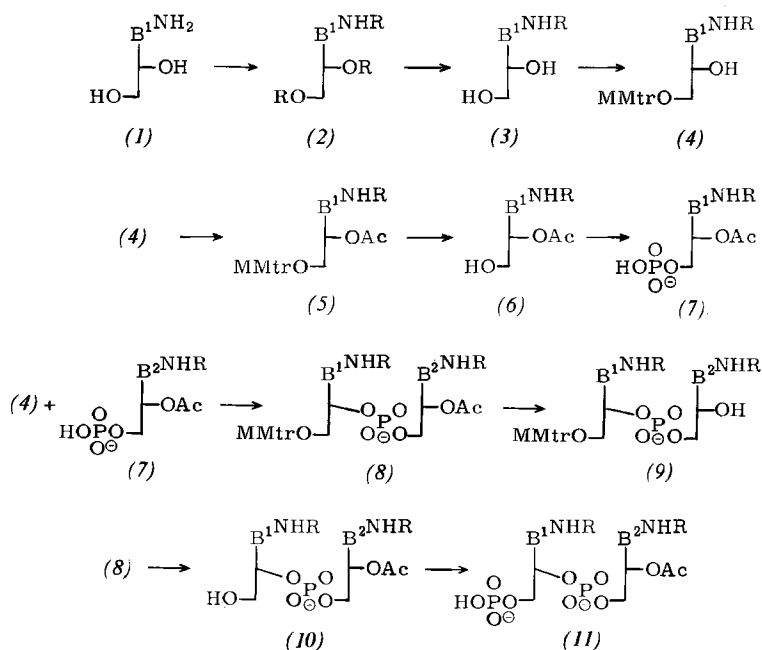
Eine neue Konzeption zur Synthese von Oligodesoxyribonucleotiden^[**]

Von Hubert Köster und Walter Heidmann^[*]

Herrn Professor Friedrich Cramer zum 50. Geburtstag gewidmet

Zur Synthese von bihelicalen Polydesoxyribonucleotiden mit definierter Sequenz nach herkömmlichen Methoden^[1] werden chemisch synthetisierte kurze Oligodesoxyribonucleotide an der freien 5'-OH-Gruppe mit dem Enzym Polynucleotid-Kinase und ATP phosphoryliert und sodann mit dem Enzym Polynucleotid-Ligase verknüpft. Die Synthese dieser kurzen Oligodesoxynucleotide beginnt vorteilhaft mit einem an der 5'-OH-Gruppe geschützten Nucleosid. Für die Verlängerung sind 3'-O-geschützte Desoxyribonucleosid-5'-phosphate (oder 3'-O-geschützte Didesoxyribonucleosiddiphosphate oder Tridesoxyribonucleosidtriphosphate) erforderlich. Um eine eindeutige 3'→5'-Internucleotidbindung herbeizuführen, müssen die Aminogruppen der heterocyclischen Basen ebenfalls geschützt werden. Für die Synthese eines längeren bihelicalen Polydesoxyribonucleotids sind demnach sehr viele Zwischenprodukte erforderlich [Verbindungen vom Typ (4), (7) und (11)]. Wir entwickelten eine Konzeption, die den Aufwand bei derartigen Synthesen dadurch verringert, daß wenige Schlüsselverbindungen für mehrere Reaktionswege verwendet werden können.

Es gelang uns, 3'-O-acetylierte Desoxyribonucleoside (6) nahezu quantitativ mit Phosphorsäurechlorid direkt in die 3'-O-acetylierten Desoxyribonucleosid-5'-phosphate (7) zu überführen. Die Verbindungen (6) werden durch Acetylierung und anschließende Detritylierung der für den Kettenanfang notwendigen 5'-monomethoxytritylierten Des-



Schema 1. Zur Synthese von Oligodesoxyribonucleotiden. R = Benzoyl, Anisoyl, Isobutyl; Ac = Acetyl; MMTr = Monomethoxytrityl; B = Adenin, Guanin, Cytosin, Thymin (ohne NH_2).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Köster und Dipl.-Chem. W. Heidmann
Institut für organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Wir danken Herrn A. J. Sparrow für die ausgezeichnete Mitarbeit.