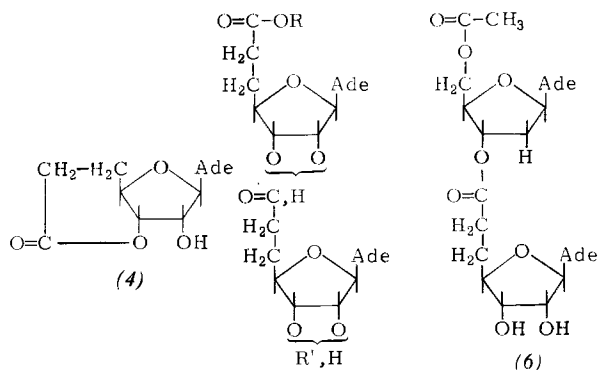


Wie der Übergang von (1) zu den Oligoadenylsäuren ist die Kondensation von (2a) zu (5a)–(5c) von einer starken Hypochromie der UV-Absorptionsbande und einem intensiven positiven Cotton-Effekt im langwelligen Teil des CD-Spektrums begleitet. Beide sind den entsprechenden Werten von



Ade = Adenin (5a), R = R' = H
 (5b), R = C₂H₅, R' = H
 (5c), R = H, R' = [(2a)-H]

ApA und ApApA gleich oder sehr ähnlich (Tabelle 1). Die Verbindungen müssen demnach eine Konformation mit vergleichbar starker intramolekularer Basenstapelung besitzen, die nur vom passenden Abstand der Adeninringe und nicht von Struktur oder Ladung der verbindenden Glieder abhängt^[7].

Tabelle 1. Hypochromie H [a], molare Elliptizität [Θ] und Wellenlänge λ₁ des Cotton-Effektes [b] von (1)–(5).

	H	[Θ]	λ ₁ [nm]		H	[Θ]	λ ₁ [nm]
(2a)	—	— 2000	256	(1)	—	— 4000	258
(4)	—	— 5000	250				
(5a)	11 %	+ 28000	271	ApA	11 %	+ 30000	272
(5b)	12 %	+ 25000	271				
(5c)	15 %	+ 35000	271	ApApA	14 %	+ 50000	272

[a] Gemessen im Absorptionsmaximum (258 nm) bei alkalischer Spaltung.
 [b] In ungepufferter Lösung, pH = 6.

Das Enzym AMP-Aminohydrolase (EC 3.5.4.6) aus Kaninchenmuskel desaminiert die Carbonsäuren (2a) und (3) nur wenig langsamer als das natürliche Substrat (1) (AMP) zu den Inosin-Derivaten (Tabelle 2). Für (2a) ist der K_m-Wert nur auf das 2.7fache des Wertes für AMP erhöht, für das starrer gebaute (3) auf das 4.5fache. Mit 28 % des V_{max}-Wertes von AMP ist (2a) sogar ein besseres Substrat als die ebenfalls dem AMP isostere 5'-Desoxy-5'-adenosinmethanphosphonsäure^[8]. Dagegen zeigt die kurzketzige, vom Adenosin abgeleitete Uronsäure weder als Substrat noch als Inhibitor des Enzyms biochemische Aktivität. Im Hinblick auf den mehrfach

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeit (V_{max}) und Michaelis-Konstante (K_m) für Substrate von AMP-Aminohydrolase in Tris-Morpholinoäthansulfonsäure-Puffer pH = 6.0, 0.2 M an KCl, bei 30 °C.

Substrat		(1)	(2a)	(3)
V _{max}	[μmol · min ⁻¹ · mg ⁻¹]	500	140	100
K _m	[mmol/l]	0.28	0.76	1.25

untersuchten Reaktionsmechanismus^[9] können diese Daten als direkter Beweis gelten, daß ein Monoanion in definiertem

Abstand zur Adeninbase die entscheidende strukturelle Voraussetzung eines Substrats für Bindung und Katalyse an AMP-Aminohydrolase ist. Dies setzt eine ähnliche *anti*-Konformation der Base in (1), (2) und (3) voraus, die sich durch die NMR-Spektren der Verbindungen in verdünnter wäßriger Lösung ebenfalls belegen läßt^[10].

Eingegangen am 5. Oktober 1973 [Z 942]

[1] Nucleoside mit zusätzlichen CH₂-Gruppen zwischen C-4' und terminaler CH₂OH-Gruppe werden auch „Homonucleoside“ genannt (vgl. [8]). Als kurzen und die Verwandtschaft zu Adenosin eindeutig beschreibenden Namen für (2a) halten wir 5'-Desoxy-5'-adenosinessigsäure für besser.

[2] T. E. Walker, H. Follmann u. H. P. C. Hogenkamp, Carbohydr. Res. 27, 225 (1973).

[3] Siehe z. B. H. J. Fritz, R. Machat u. R. R. Schmidt, Chem. Ber. 105, 642 (1972).

[4] J. P. Coat u. S. David, C. R. Acad. Sci. 268, 1160 (1969).

[5] H. Follmann, Tetrahedron Lett. 1967, 2113.

[6] Die Struktur von (4)–(6) folgt eindeutig aus den Produkten ihrer alkalischen Hydrolyse und des Perjodatbaaus mit darauf folgender alkalischer Spaltung sowie aus ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit bei pH = 6. R_f-Werte bei Papierchromatographie in Äthanol/1 M Ammoniumacetat (5:2): (2a) 0.40, (4) 0.77, (5a) 0.30, (5b) 0.65, (5c) 0.16, (6) 0.68.

[7] Vgl. H. Follmann, H. J. Wiekler u. H. Witzel, Eur. J. Biochem. 1, 243 (1967). Das Polymere von (2a), dessen Darstellung allerdings durch geringe Löslichkeit und den notwendigen Schutz der 2'-OH-Gruppe erschwert ist, sollte daher eine dem Poly(A) noch ähnlichere Modellverbindung mit neutralem Ester-Rückgrat sein als das vor kurzem beschriebene Poly(3'-O-carboxymethyl-2'-desoxyadenosin) (A. S. Jones, M. MacCoss u. R. T. Walker, Biochim. Biophys. Acta 294, 365 (1973)).

[8] A. Hampton, T. Sasaki u. B. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4404 (1973).

[9] C. L. Sielke u. C. H. Suelter, J. Biol. Chem. 246, 1313 (1971).

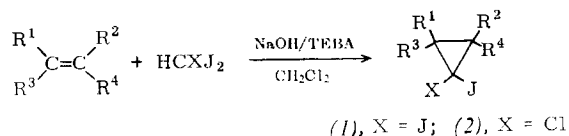
[10] H. Follmann u. G. Gremels, unveröffentlicht.

Stabile 1,1-Dijod- und 1-Chlor-1-jod-cyclopropane

Von Rolf Mathias und Peter Weyerstahl[*]

1,1-Dijod-cyclopropane gelten als unbeständig und nicht isolierbar^[1]. Lediglich die Reduktion in situ zu Jod-cyclopropanen ist beschrieben^[2]. Durch Anwendung der modifizierten Makosza-Reaktion^[3] mit CH₂Cl₂ als Lösungsmittel^[4] konnten wir aus Olefinen und Jodoform die Dijod-cyclopropane (1) darstellen und eindeutig charakterisieren (Tabelle 1). Es ist auffällig, daß die aromatisch substituierten Vertreter (1d)–(1f) wesentlich stabiler sind und in höheren Ausbeuten entstehen als die aliphatischen Verbindungen (1a)–(1c). Die Möglichkeit der Elektronendelokalisierung in (1d)–(1f) dürfte dafür verantwortlich sein. (1g) ist eine Ausnahme, wobei jedoch zu beachten ist, daß *trans*-Stilben sich meist nur sehr schlecht mit Dihalogencarbenen umsetzen läßt.

Nach dem gleichen Verfahren wurden mit Chlordijodmethan^[5] in guten Ausbeuten die noch stabileren 1-Chlor-1-jod-cyclopropane (2) erhalten.



(1), X = J; (2), X = Cl

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Mischung von 0.1 mol Halogenoform, 0.3 mol Olefin, 0.5 g Triäthylbenzylammoniumchlorid (TEBA) und 100 ml

[*] Dipl.-Chem. R. Mathias und Prof. Dr. P. Weyerstahl
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Tabelle 1. Aus Olefinen und Trijod- bzw. Chlordijodmethan synthetisierte 1,1-Dijod-cyclopropane (1) und 1-Chlor-1-jod-cyclopropane (2).

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Aufarb. [a]	Ausb. [^o /o]	Fp [°C] Kp [°C Torr]	Stabilität	NMR(CCl ₄) TMS = 10.τ	MS [m.e.]
(1a)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	KR	4	50/0.1	2 Wochen bei -30°C	8.91 (3 H.t), 8.66 (3 H.s), 8.1 8.5 (4 H.m)	M (100 ^o), M-C ₂ H ₄ (39 ^o), M-J (40 ^o), M-J ₂ (44 ^o)
(1b)	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	KR DSC	[b]	[b]	sehr instabil, auch in Lösung	8.88 (9 H.s), 8.2 8.5 (3 H.m)	M (100 ^o), M-J (27 ^o)
(1c)	-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	SC	[b]	[b]	sehr instabil, auch in Lösung	7.5-8.9(m)	M (2 ^o), CH ₂ J ₂ (100 ^o), M-J (2 ^o)
(1d)	C ₆ H ₅	H	H	H	KR [c]	21	80/0.03	>6 Monate bei -30°C Zers. 130°C	7.1 8.0 (3 H.ABC), 2.8 (5 H.s)	M (4 ^o), M-J (32 ^o), M-J (8 ^o), M-J ₂ (100 ^o)
(1e)	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	KR	59	95/0.07	>4 Monate bei -30°C unzers. bei 100°C	7.1-8.1 (3 H.ABC), 2.7-2.9 (4 H.A ₂ B ₂)	M (13 ^o), M-Cl (2 ^o), M-J (20 ^o), M-J ₂ (100 ^o)
(1f)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	CCl ₄	20	170	sehr stabil, un- zers. bei 185°C	7.43 (2 H.s), 2.5-2.9 (10 H.m)	M-J (37 ^o), M-J ₂ (77 ^o)
(1g)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	SC, CCl ₄	2	102-104	>2 Wochen bei 20°C	7.07 (2 H.s), 2.7 (10 H.s)	M ber. 445.9216, gef. 445.9121 M-J ₂ (86 ^o)
(2a)	C ₂ H ₅	H	CH ₃	H	KR	65 [d]	50/2	>3 Monate bei -30°C	8.95, 8.94 (3 H.t), 8.70, 8.69 (3 H.s), 8.2-8.6 (4 H.m)	M (5 ^o), M-C ₂ H ₄ (13 ^o), CHClJ (100 ^o), M-J (10 ^o)
(2b)	(CH ₃) ₃ C	H	H	H	KR	56 [d]	55/0.3	3 Monate bei -30°C	8.85, 8.83 (9 H.s), 8.7 9.1 (3 H.s)	M (0.4 ^o), CHClJ (100 ^o), M-J (0.3 ^o)
(2c)	-(CH ₂) ₄ -	H	H	H	KR	53 [d]	55/0.2	2 Wochen bei -30°C	7.5-9.0(m)	M (36 ^o), M-C ₂ H ₄ (100 ^o), M-J (30 ^o)
(2d)	C ₆ H ₅	H	H	H	KR	49 [d]	55/0.2	>3 Monate bei 20°C	6.9 8.3 (3 H.ABC), 2.8 (5 H.s)	M (9 ^o), M-J (42 ^o), M-HJ-Cl (100 ^o)
(2e)	4-Cl-C ₆ H ₄	H	H	H	SC	[b]	[b]	2 Wochen bei -30°C, verharzt schnell a. d. Luft	6.9 8.3 (3 H.ABC), 2.6 2.9 (4 H.m)	M (19 ^o), M-Cl (5 ^o), M-J (83 ^o), M-HJ-Cl (51 ^o)
(2f)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	CCl ₄	59	140	sehr stabil, un- zers. bei 170°C	7.73 (2 H.AB), 7.67 (J = 7 Hz), 2.5 2.9 (10 H.m)	M (0.5 ^o), M-J (100 ^o), M-J-Cl (100 ^o)

[a] KR = Kugelrohrdestillation, DSC = Dickschichtchromatographie, SC = Säulenchromatographie an Al₂O₃, CCl₄ = Umkristallisieren aus CCl₄.

[b] Nicht bestimmbar.

[c] Nach Ausfrieren vom HClJ₃ oder Polymerem mit Petroläther bei -30°C.

[d] Isomerenmisch.

CH₂Cl₂ werden langsam unter starkem Rühren 30 ml 50-proz. Natronlauge getropft und 3 h auf 50°C erwärmt. Danach wird mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung bis pH=5 angesäuert, mit Wasser verdünnt, die wäßrige Phase abgetrennt und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ im Kühlschrank wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand wie in Tabelle 1 angegeben aufgearbeitet.

Eingegangen am 22. Oktober 1973 [Z 940]

[1] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 112, 197.

[2] J. P. Oliver u. V. V. Rao, J. Org. Chem. 31, 2696 (1966).

[3] M. Mękosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[4] P. Weyerstahl, R. Marthias u. G. Blume, Tetrahedron Lett. 1973, 611.

[5] J. Hine, J. Amer. Chem. Soc. 80, 824 (1958).

Korrelation der ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Carbonyl- und Thiocarbonyl-Gruppen^[**]

Von Hans-Otto Kalinowski und Horst Kessler^[*]

Empirische Korrelationen zwischen Strukturparametern und spektralen Daten haben sich sowohl für den praktisch arbeitenden Spektroskopiker als auch für den Theoretiker als nützlich erwiesen. Die von uns gefundene lineare Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen von ¹³C=O- und ¹³C=S-Gruppen erlaubt die Vorhersage dieser Verschiebungen mit Abweichungen von nur wenigen ppm (vgl. Tabelle 1).

[*] Dr. H.-O. Kalinowski und Prof. Dr. H. Kessler
Institut für Organische Chemie der Universität,
Laboratorium Niederrad
6 Frankfurt (Main) 70, Theodor-Stern-Kai 7

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.