

Reaktion mit Thiobenzylalkohol. Bei 1:2-molarem Ansatz (Methanol/Natriummethanolat, 60°C, 2 h) entstehen neben Mono- (*4c*) und chiro-Trisaddukt^[5] ca. 30% (*5c*) (farblose Kristalle, Fp=142°C), ca. 20% (*6c*) (farblose Kristalle, Fp=107–108°C) und ca. 5% (*7c*).

(9) wird in der bewährten Weise (Zusatz von Na₂CO₃ zur wäßrigen Lösung bis pH=8)^[11] aus (*5a*) neben polymeren Anteilen gewonnen: farblose Nadeln [THF, 50–60%, Fp=119°C (Zers.)], die sich bei 60°C/0.01 Torr sublimieren lassen, beim Stehen (–20°C) aber langsam zersetzen [¹H-NMR: τ=6.40(br. s, 1(2)-H); 6.35–6.55(AA', 3(6)-H); 6.55–6.75(BB', 4(5)-H) (CDCl₃); 6.85–7.05(AA', 3(6)-H); 7.15–7.35(BB', 4(5)-H); 7.23(br. s, 1(2)-H) (C₆D₆); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=53.1 ppm (1(2)-C), 33.2; 30.6 (3(6)-C, 4(5)-C); MS: m/e=158 (M⁺), 129 (M⁺ – CHO), 94 (M⁺ – S₂, 100%), 78 (M⁺ – S₂ – O), 66 (M⁺ – S₂ – CO), 45 (CHS); metastabile Massenlinien bei 56.2 (158→94) und 46.5 (94→66)].

Wie bei (8) entsprechen der *trans*-Anordnung von Episulfid- und Epoxidringen die sehr kleinen geminalen Kopplungen J_{1,6}=J_{2,3}<2 Hz. Als *trans*-Tris-σ-homobenzole zur 3σ→3π-Isomerisierung ohnedies nicht fähig^[6], zersetzen sich (8) ab 160°C, (9) ab ca. 120°C rasch in unübersichtlicher Weise. Jeweils glatt gelingt die Schwefeleliminierung mit Trimethylphosphit (20°C) zu Benzoldioxid (10)^[17] bzw. Benzoloxid/Oxepin (11)^[8]. Bemerkenswert im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Zerfallsmustern von *cis*-Trioxid (1a) und *cis*-Trisulfid (1c)^[11] im Massenspektrometer ist die im Falle von (9) registrierte metastabile Massenlinie m/e=56.2, die auf eine Eliminierung von S₂ hinweisen könnte.

Die auf Elementaranalysen und Spektrenvergleich (IR, ¹H-, ¹³C-NMR, MS) basierende Strukturaufklärung der Substitutionsprodukte (4)–(7) wurde dadurch entscheidend erleichtert, daß sich die bei 270 oder 360 MHz aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren weitgehend analysieren ließen. Bezuglich der konformativen Verhältnisse belegen die Kopplungs- konstanten für (4a)–(4c) [z. B. (4c): J_{1,2}=J_{2,3}=5; J_{3,4}=J_{4,6}=3; J_{2,OH}=10 Hz] ein Gleichgewicht der quasi-e,e- mit den quasi-a,a-Konformeren, die Kopplungs- konstanten für (5), (6) und (7) [z. B. (5c): J_{1,6}+J_{1,5}=3; J_{2,3}+J_{3,5}=5; J_{2,OH}=7 Hz; (6c): J_{1,2}=1.5; J_{1,6}=4; J_{2,3}=J_{3,4}=10; J_{4,5}=9; J_{2,OH}=J_{4,OH}=2 Hz] die erwarteten quasi-a,a,e,e- sowie e,e,e,e-Vor zugskonformationen.

Eingegangen am 6. Dezember 1974 [Z 146b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 39078-11-0 / (1c): 54307-97-0 / (4b): 54307-98-1 / (4c): 54307-99-2 / (4d): 54383-92-5 / (5a): 54308-01-9 / (5c): 54308-02-0 / (6c): 54308-03-1 / (7c): 54308-04-2 / (8): 54308-05-3 / (9): 54308-06-4.

[1] S. Kagabu u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 248 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 4 (1975); dort frühere Literatur.

[2] Zur Benennung der Tris-σ-homobenzolverbindungen betrachten wir diese als Cyclohexanderivate, die dreigliedrigen Ringe als zweiwertige Substituenten und bezeichnen deren Anordnung durch α (oben), β (unten), wobei die Seite mit zwei Ringen die obere ist.

[3] S. Kagabu, Dissertation, Universität Freiburg, voraussichtlich 1975.

[4] R. Schewinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).

[5] R. Schewinger, H. Fritz u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1110 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 993 (1973).

[6] H. Prinzbach u. D. Strusche, Helv. Chim. Acta 54, 985 (1971).

[7] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 937 (1972).

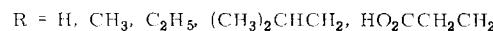
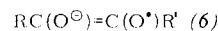
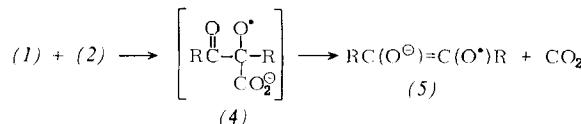
[8] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

Bildung von *cis*- und *trans*-Semidionradikal anionen durch Addition von Acylradikalen an α-Oxocarbon säuren

Von Steen Steenken und Dietrich Schulte-Frohlinde^[*]

Bei der in-situ-EPR-Photolyse^[11] wäßriger Lösungen von α-Oxocarbon säuren RCOCO₂H haben wir oberhalb pH=5 *cis*- und *trans*-Isomere von Semidionradikal anionen des Typs (5) beobachtet. Bei der gleichzeitigen Photolyse der α-Oxocarbon säuren RCOCO₂H und R'COCO₂H traten zusätzlich auch „gemischte“ Radikale (6) mit R und R' auf. Die Stationärkonzentration der Radikale (6) lag dabei häufig über der der Radikale (5).

Zur Erklärung der Befunde nehmen wir an, daß die elektro nisch angeregten α-Oxocarboxylate (1) in Abwesenheit von H-Donoren homolytisch in Acylradikale (2) und das Carboxylradikal (3) fragmentieren und daß anschließend die Acylradikale von den Oxosäuren abgefangen werden. Das Absang produkt (4) zerfällt in das Semidionradikal anion (5) und CO₂, welches gaschromatographisch nachgewiesen wurde.



Dieser Mechanismus wurde überprüft, indem Acylradikale (2) auf unabhängigem Wege dargestellt und mit Oxocarbon säuren umgesetzt wurden.

Nach Paul und Fischer^[22] fragmentieren elektronisch angeregte Ketone R'COR'' in Acyl- R'CO und Alkyllradikale R'', wenn R'' langkettiger und/oder stärker verzweigt ist als R'. Bei der Belichtung von Ketonen dieses Typs in Anwesenheit von Glyoxylsäure (HCOCO₂H) in wäßriger Lösung bei pH=7 unter Bedingungen, bei denen mehr als 99% des Lichts von den Ketonen absorbiert wurde, wurden in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus nur die „gemischten“ Semidionradikal anionen R'C(O[•])=C(O[•])H gefunden. Mit Aceton entstand dagegen HC(O[•])=C(O[•])H. Dieser Befund wird durch Energieübertragung vom elektronisch angeregten Aceton auf nicht-hydratisierte Glyoxylsäure und deren Zerfall nach dem Schema (1)→(5) gedeutet. Bei Aceton läßt sich diese Energieübertragung beobachten, da es mit wesentlich geringerer Ausbeute als die Ketone R'COR'' unter α-Spaltung in Radikale zerfällt^[22].

Auch bei der Belichtung der Ketone R'COR'' in Anwesenheit der Säuren RCOCO₂H (R=CH₃, CH₃CH₂, HO₂CCH₂CH₂) entstanden überwiegend die erwarteten „gemischten“ Semidionradikal anionen R'C(O[•])=C(O[•])R, solange das Molverhältnis [R'COR'']/[RCOCO₂H] den Wert von ≈50:1 nicht unterschritt.

Bei der radikalischen H-Abstraktion von Acetaldehyd wurde die Entstehung des Semidionradikals des Biacetyls durch Reaktionen erklärt^[3,4], die dem hier diskutierten Mechanismus ähnlich sind. Paul und Fischer^[22] konnten jedoch zeigen,

[*] Dr. S. Steenken und Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34–36

daß das Semidionradikal in diesem Fall durch Reduktion von intermediär entstandenem Biacetyl gebildet wird.

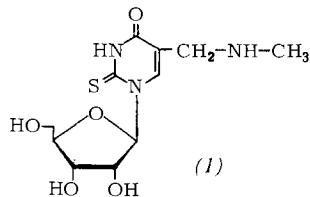
Eingegangen am 12. Dezember 1974 [Z 154]

- [1] R. Livingston u. H. Zeldes, J. Chem. Phys. 44, 1245 (1966).
 - [2] H. Paul u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973).
 - [3] H. Zeldes u. R. Livingston, J. Chem. Phys. 47, 1465 (1967).
 - [4] J. R. Steven u. J. C. Ward, Chem. Commun. 1965, 273.

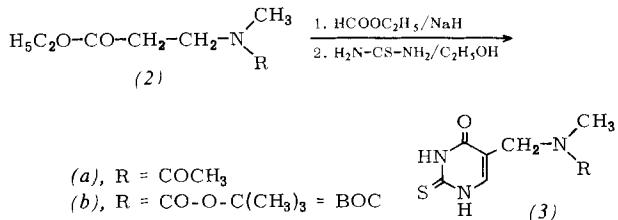
Die Synthese von 5-Methylaminomethyl-2-thiouridin, eines seltenen Nucleosids aus t-RNA^[1]

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolkiewicz^[*]

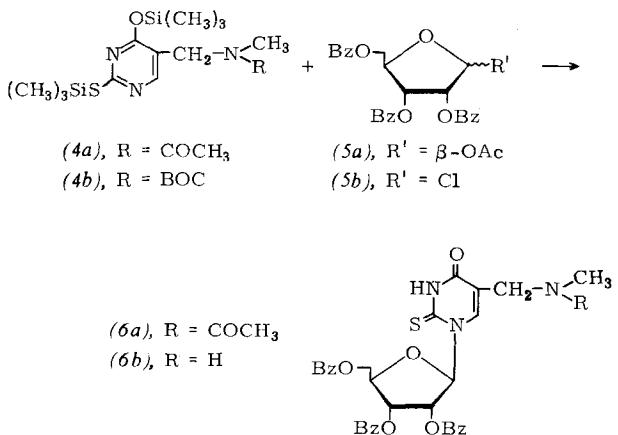
5-Methylaminomethyl-2-thiouridin (1) wurde von Carbon^[2] aus *E.-coli*-t-RNA isoliert und aufgeklärt sowie von Nishimura^[3] im Anticodon von *E.-coli*-t-RNA^{Clu} nachgewiesen. Wir konnten (1) jetzt erstmals synthetisieren.



Zur Synthese setzten wir 3-Methylaminopropionsäure-äthylester^[4] mit Acetanhydrid/Pyridin oder mit t-Butoxycarbonylazid (BOC-azid) in Pyridin in praktisch quantitativer Ausbeute zu den Acylderivaten (*2a*) bzw. (*2b*) um. Formylierung mit Ameisensäure-äthylester/NaH in 1,2-Dimethoxyäthan und anschließende Kondensation *in situ* mit Thioharnstoff und Äthanol^[5] ergaben in 55–60 % Ausbeute die Thiouracile (*3a*), Fp = 274–276 °C, bzw. (*3b*), Fp = 192–194 °C.



Durch Silylierung von (3a) und (3b) mit Hexamethyldisilazan entstanden in fast quantitativen Ausbeuten die Bissilylverbindungen (4a) bzw. (4b).



[*] Dr. H. Vorbrüggen und K. Krolikiewicz
Forschungslabore der Schering AG, Berlin-Bergkamen
1 Berlin 65, Müllerstraße 170-178

(4a) ergab bei der Reaktion mit 1-O-Acetyl-2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranose (5a) in 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von SnCl_4 ^[6] in ca. 70 % Ausbeute das geschützte Nucleosid (6a); die *N*-Acetylgruppe von (6a) ließ sich nach Verseifen der *O*-Benzoate mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ jedoch weder mit $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ^[5] noch bei 80 °C mit 2 N HCl ^[7] entfernen.

Die Reaktionen des silylierten Uracils (*4b*) mit (*5a*) in 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von SnCl_4 sowie mit 2,3,5-Tri-*O*-benzoyl- β -D-ribofuranosylchlorid (*5b*) in Benzol in Gegenwart von $\text{AgClO}_4^{(5)}$ ergaben unter Verlust⁽⁸⁾ der BOC-Gruppe in ca. 70 % Ausbeute (*6b*), $\text{Fp} = 171\text{--}173^\circ\text{C}$. Bei der Umsetzung von (*4b*) mit (*5b*)/ AgClO_4 wurde (*6b*) nach Filtration des AgCl als amorphes, ätherunlösliches Perchlorat erhalten.

Verseifung von (6b) mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ führte schließlich in ca. 80% Ausbeute zum gewünschten Nucleosid (1), das aus Methanol/5% H_2O kristallisierte; $\text{Fp} = 137-139^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = +26.1^\circ$ ($c = 1$; H_2O); NMR ($D_5\text{-Pyridin}$): $\delta = 2.34$ ($\text{NH}-\text{CH}_3$); 7.38 (H^1 , $J = 1.5 \text{ Hz}$).

Beim Dünnsschichtvergleich erwies sich (1) im System Isopropanol/NH₃/H₂O = 7:1:2 ($R_f = 0.67$) sowie im System n-BuOH/AcOH/H₂O = 5:1:4 (obere Phase, $R_f = 0.37$) an Cellulose-Platten (F, Merck Darmstadt) als identisch mit einer authentischen Probe^[2, 9].

Eingegangen am 19. Dezember 1974 [Z 155]

- [1] Nucleosidsynthesen, 15. Mitteilung. Vorgetragen am 29. Okt. 1974 auf der Tagung „Nucléosides et activités biologiques“ in Montpellier (Frankreich).
 - 14. Mitteilung: *H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz u. U. Niedballa*, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 - [2] *J. Carbon, H. David u. M. H. Studier*, Science 161, 1146 (1968).
 - [3] *Z. Ohashi, F. Harada u. S. Nishimura*, FEBS-Lett. 20, 239 (1972).
 - [4] Erhältlich durch Addition von CH_3NH_2 /Äthanol bei -20°C an Acryl-ester.
 - [5] *H. Vorbrüggen u. P. Strehlke*, Chem. Ber. 106, 3039 (1973).
 - [6] *U. Niedballa u. H. Vorbrüggen*, Angew. Chem. 82, 449 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 461 (1970); *U. Niedballa u. H. Vorbrüggen*, J. Org. Chem. 39, 3654, 3660, 3664, 3668, 3672 (1974).
 - [7] *Z. Ohashi, M. Maeda, J. A. McCloskey u. S. Nishimura*, Biochemistry 13, 2620 (1974).
 - [8] Über die aciden Eigenschaften von Trimethylsilylperchlorat [*R. Wannagat u. W. Liehr*, Angew. Chem. 69, 783 (1957)] und Trimethylsilyltrifluormethansulfonat [*H. C. Marsmann u. H.-G. Horn*, Z. Naturforsch. 27b, 1448 (1972)] wird an anderer Stelle berichtet.
 - [9] Wir danken Prof. *Carbon* für eine authentische Probe.

Synthese von Sulfinato-*O,S*-Komplexen von Palladium(II)^[**]

Von Ingo-Peter Lorenz, Ekkehard Lindner und Wolfgang Reuther^[*]

Sulfinato-Komplexe eignen sich aufgrund der typischen Ambivalenz des RSO_2^- -Liganden besonders gut als Modellsubstanzen zum Nachweis verschiedener Isomerieerscheinungen^[1]. Bisher sind Verknüpfungen über ein O- (Sulfinato-*O*) oder S-Atom (Sulfinato-*S*) sowie über zwei O-Atome (Sulfinato-*O,O'*) bekannt^[2]. Für die vierte Bindungsart, bei der Sauerstoff und Schwefel gleichzeitig koordiniert sind (Sulfinato-*O,S*), gibt es bisher noch kein eindeutig belegtes Beispiel^[3].

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. I.-P. Lorenz und Dipl.-Ing. W. Reuther
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

[**] Gezielte Synthese von Sulfinato-*O*- und -*S*-Komplexen einiger Übergangsmetalle. 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 12. Mitteilung: [4].