

Reaktion mit Thiobenzylalkohol. Bei 1:2-molarem Ansatz (Methanol/Natriummethanolat, 60°C, 2h) entstehen neben Mono- (4c) und *chiro*-Trisaddukt<sup>[5]</sup> 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 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zur wäßrigen Lösung bis pH=8)<sup>[11]</sup> 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 [<sup>1</sup>H-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) (CDCl<sub>3</sub>); 6.85–7.05 (AA', 3(6)-H); 7.15–7.35 (BB', 4(5)-H); 7.23 (br. s, 1(2)-H) (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ=53.1 ppm (1(2)-C), 33.2; 30.6 (3(6)-C, 4(5)-C); MS: m/e=158 (M<sup>+</sup>), 129 (M<sup>+</sup> – CHO), 94 (M<sup>+</sup> – S<sub>2</sub>, 100%), 78 (M<sup>+</sup> – S<sub>2</sub> – O), 66 (M<sup>+</sup> – S<sub>2</sub> – CO), 45 (CHS); metastabile Massenspektrenlinien 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<sub>1,6</sub>=J<sub>2,3</sub><2 Hz. Als *trans*-Tris-σ-homobenzole zur 3σ→3π-Isomerisierung ohnedies nicht fähig<sup>[6]</sup>, 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)<sup>[7]</sup> bzw. Benzoloxid/Oxepin (11)<sup>[8]</sup>. Bemerkenswert im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Zerfallsmustern von *cis*-Trioxid (1a) und *cis*-Trisulfid (1c)<sup>[11]</sup> im Massenspektrometer ist die im Falle von (9) registrierte metastabile Massenslinie m/e=56.2, die auf eine Eliminierung von S<sub>2</sub> hinweisen könnte.

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

Eingegangen am 6. Dezember 1974 [Z 146 b]

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. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).

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

[6] H. Prinzbach u. D. Stusche, 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).

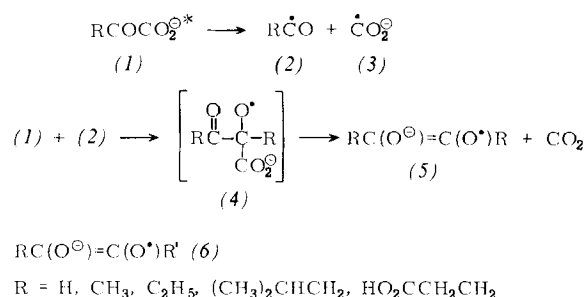
[8] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

## Bildung von *cis*- und *trans*-Semidionradikalanionen durch Addition von Acylradikalen an α-Oxocarbonsäuren

Von Steen Steenken und Dietrich Schulte-Frohlinde<sup>[\*]</sup>

Bei der in-situ-EPR-Photolyse<sup>[11]</sup> wäßriger Lösungen von α-Oxocarbonsäuren RCOCO<sub>2</sub>H haben wir oberhalb pH=5 *cis*- und *trans*-Isomere von Semidionradikalanionen des Typs (5) beobachtet. Bei der gleichzeitigen Photolyse der α-Oxocarbonsäuren RCOCO<sub>2</sub>H und R'COCO<sub>2</sub>H 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 elektronisch 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 Abfangprodukt (4) zerfällt in das Semidionradikalanion (5) und CO<sub>2</sub>, welches gaschromatographisch nachgewiesen wurde.



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

Nach Paul und Fischer<sup>[2]</sup> fragmentieren elektronisch angeregte Ketone R'COR'' in Acyl- R'CO und Alkylradikale R'', wenn R'' langkettiger und/oder stärker verzweigt ist als R'. Bei der Belichtung von Ketonen dieses Typs in Anwesenheit von Glyoxylsäure (HCOCO<sub>2</sub>H) 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“ Semidionradikalanionen R'C(O<sup>⊖</sup>)=C(O<sup>⊖</sup>)H gefunden. Mit Aceton entstand dagegen HC(O<sup>⊖</sup>)=C(O<sup>⊖</sup>)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<sup>[2]</sup>.

Auch bei der Belichtung der Ketone R'COR'' in Anwesenheit der Säuren RCOCO<sub>2</sub>H (R=CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) entstanden überwiegend die erwarteten „gemischten“ Semidionradikalanionen R'C(O<sup>⊖</sup>)=C(O<sup>⊖</sup>)R, solange das Molverhältnis [R'COR'']/[RCOCO<sub>2</sub>H] den Wert von ≈50:1 nicht unterschritt.

Bei der radikalischen H-Abstraktion von Acetaldehyd wurde die Entstehung des Semidionradikals des Biacetyls durch Reaktionen erklärt<sup>[3,4]</sup>, die dem hier diskutierten Mechanismus ähnlich sind. Paul und Fischer<sup>[2]</sup> 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.

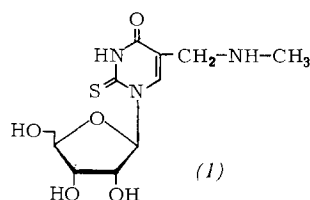
Eingegangen am 12. Dezember 1974 [Z 154]

- [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.

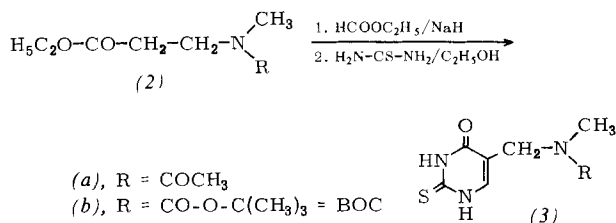
## Die Synthese von 5-Methylaminomethyl-2-thiouridin, eines seltenen Nucleosids aus t-RNA<sup>[1]</sup>

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolkiewicz<sup>[\*]</sup>

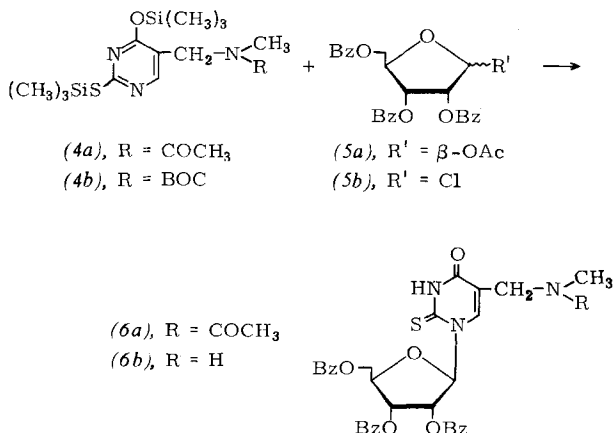
5-Methylaminomethyl-2-thiouridin (**1**) wurde von Carbon<sup>[2]</sup> aus *E. coli*-t-RNA isoliert und aufgeklärt sowie von Nishimura<sup>[3]</sup> im Anticodon von *E. coli*-t-RNA<sup>C<sup>1</sup></sup> nachgewiesen. Wir konnten (**1**) jetzt erstmals synthetisieren.



Zur Synthese setzten wir 3-Methylaminopropionsäure-äthylester<sup>[4]</sup> 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<sup>[5]</sup> 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. Krolkiewicz  
 Forschungslaboratorien 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<sub>4</sub><sup>[6]</sup> in ca. 70% Ausbeute das geschützte Nucleosid (**6a**); die N-Acetylgruppe von (**6a**) ließ sich nach Verseifen der O-Benzoylgruppe mit CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub> jedoch weder mit NaOCH<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH<sup>[5]</sup> noch bei 80°C mit 2 N HCl<sup>[7]</sup> entfernen.

Die Reaktionen des silylierten Uracils (**4b**) mit (**5a**) in 1,2-Dichloräthan in Gegenwart von SnCl<sub>4</sub> sowie mit 2,3,5-Tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosylchlorid (**5b**) in Benzol in Gegenwart von AgClO<sub>4</sub><sup>[8]</sup> ergaben unter Verlust<sup>[8]</sup> der BOC-Gruppe in ca. 70% Ausbeute (**6b**), Fp=171–173°C. Bei der Umsetzung von (**4b**) mit (**5b**)/AgClO<sub>4</sub> wurde (**6b**) nach Filtration des AgCl als amorphes, ätherunlösliches Perchlorat erhalten.

Verseifung von (**6b**) mit CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub> führte schließlich in ca. 80% Ausbeute zum gewünschten Nucleosid (**1**), das aus Methanol/5% H<sub>2</sub>O kristallisierte; Fp=137–139°C; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +26.1° (c=1; H<sub>2</sub>O); NMR (D<sub>5</sub>-Pyridin): δ=2.34 (NH–CH<sub>3</sub>); 7.38 (H<sup>1</sup>, J=1.5 Hz).

Beim Dünnschichtvergleich erwies sich (**1**) im System Isopropanol/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O=7:1:2 (R<sub>f</sub>=0.67) sowie im System n-BuOH/AcOH/H<sub>2</sub>O=5:1:4 (obere Phase, R<sub>f</sub>=0.37) an Cellulose-Platten (F, Merck Darmstadt) als identisch mit einer authentischen Probe<sup>[2, 9]</sup>.

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<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>/Äthanol bei –20°C an Acrylester.

[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)<sup>[\*\*]</sup>

Von Ingo-Peter Lorenz, Ekkehard Lindner und Wolfgang Reuther<sup>[\*]</sup>

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

[\*] 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].