

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

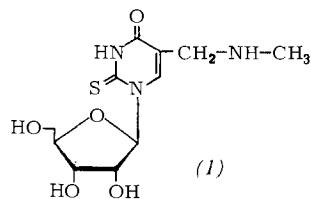
Eingegangen am 12. Dezember 1974 [Z 154]

- [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.

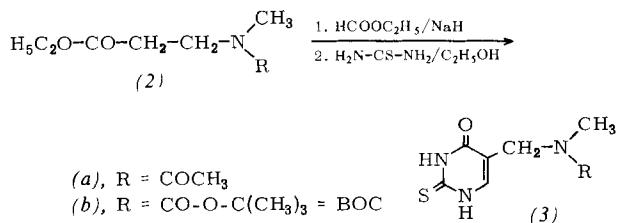
Die Synthese von 5-Methylaminomethyl-2-thiouridin, eines seltenen Nucleosids aus t-RNA^[1]

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolkiewicz^[*]

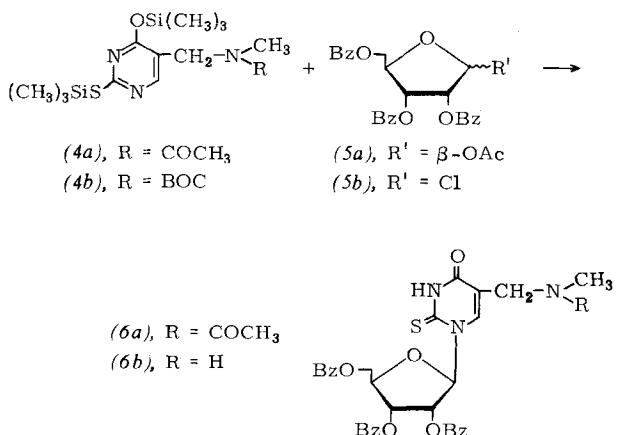
5-Methylaminomethyl-2-thiouridin (1) wurde von Carbon^[2] aus *E.coli*-t-RNA isoliert und aufgeklärt sowie von Nishimura^[3] im Anticodon von *E.coli*-t-RNA^{Cu} nachgewiesen. Wir konnten (1) jetzt erstmals synthetisieren.



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. 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 SnCl₄^[6] in ca. 70% Ausbeute das geschützte Nucleosid (6a); die N-Acetylgruppe von (6a) ließ sich nach Verseifen der O-Benzooate mit CH₃OH/NH₃, jedoch weder mit NaOCH₃/CH₃OH^[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 SnCl₄ sowie mit 2,3,5-Tri-O-benzoyl-β-D-ribofuranosylchlorid (5b) in Benzol in Gegenwart von AgClO₄^[8] ergaben unter Verlust^[8] der BOC-Gruppe in ca. 70% Ausbeute (6b), Fp=171–173°C. Bei der Umsetzung von (4b) mit (5b)/AgClO₄ wurde (6b) nach Filtration des AgCl als amorphes, ätherunlösliches Perchlorat erhalten.

Verseifung von (6b) mit CH₃OH/NH₃ führte schließlich in ca. 80% Ausbeute zum gewünschten Nucleosid (1), das aus Methanol/5% H₂O kristallisierte; Fp=137–139°C; [α]_D=+26.1° (c=1; H₂O); NMR (D₅-Pyridin): δ=2.34 (NH—CH₃); 7.38 (H¹, J=1.5 Hz).

Beim Dünnschichtvergleich 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 CH₃NH₂/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)^[**]

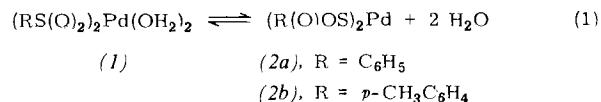
Von Ingo-Peter Lorenz, Ekkehard Lindner und Wolfgang Reuther^[*]

Sulfinato-Komplexe eignen sich aufgrund der typischen Ambivalenz des RSO₂⁻-Liganden besonders gut als Modellsubstanzen zum Nachweis verschiedener Isomericerscheinungen^[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].

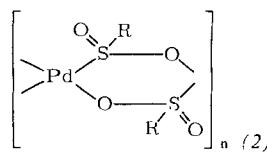
Uns gelang es jetzt erstmals, gezielt Sulfinato-*O,S*-Komplexe von Palladium(II) (2) aus den Aquo-Komplexen (1)^[4] durch Entzug von Wasser mit 2,2-Dimethoxypropan darzustellen.



Zusammensetzung und Struktur der sich bei 90 bzw. 120°C zersetzen den, goldgelben, kristallinen, diamagnetischen Verbindungen (2a) bzw. (2b) ergeben sich aus der Elementaranalyse sowie den Massen- und IR-Spektren. Die Massenspektren der hygroskopischen und sich selbst unter Stickstoff langsam zersetzen den, schwerflüchtigen Komplexe weisen als wesentliche Bruchstücke die Fragmente R^+ , SO_2^+ und SO^+ auf.

Die IR-Spektren zeigen im Bereich zwischen 1220 und 970 cm⁻¹ zwei intensive Absorptionen (als Dubletts), welche $\nu(\text{SO})$ und der pseudo-asymmetrischen SOPd-Valenzschwingung entsprechen ((2a): $\nu(\text{SO}) = 1214 \text{ sst}, 1203 \text{ sst}; \nu_{as}(\text{SOPd}) = 992 \text{ sst}, 978 \text{ Sch.}$ (2b): $\nu(\text{SO}) = 1212 \text{ sst}, 1203 \text{ sst}; \nu_{as}(\text{SOPd}) = 994 \text{ sst}, 975 \text{ Sch.}$; in Nujol). Auffallend ist die ungewöhnlich große Frequenzdifferenz, die eine Koordination nur über Schwefel oder Sauerstoff ausschließt^[1a] und für eine gleichzeitige O,S-Kernverknüpfung charakteristisch ist.

Ein monomerer Bau von (2) ist wegen des hierbei unumgänglichen, sehr gespannten Dreirings auszuschließen. IR-Spektrum und chemisches Verhalten weisen auf eine polymere Struktur hin.



Der RSO_2 -Ligand ist an Edelmetalle wie Palladium(II) infolge ihres weichen Charakters stets über Schwefel geknüpft^[4, 5]. Entzieht man nun den Komplexen (1) das koordinativ gebundene Wasser, so kann die von Pd^{2+} bevorzugte Koordinationszahl 4 nur dadurch erreicht werden, daß zusätzlich eine Pd—O-Bindung geknüpft wird. Diese ist naturgemäß sehr schwach, was sich vor allem im Verhalten der Komplexe (2) gegenüber polaren Solventien zeigt. So ist Reaktion (1) reversibel, auch Methanol oder Acetonitril werden leicht reversibel unter Spaltung der Pd—O-Bindung addiert. Die Komplexe $(\text{RSO}_2)_2\text{PdL}_2$ mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$ oder CH_3CN sind nicht isolierbar, die IR-Spektren in Lösung weisen jedoch für eine Sulfinato-S-Verknüpfung charakteristische Banden auf (z. B. $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $v_{as}(\text{SO}_2) = 1243$, $v_d(\text{SO}_2) = 1057 \text{ cm}^{-1}$). Durch ein- und zweizähnige Liganden wie $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Pyridin bzw. 2,2'-Bipyridyl läßt sich die Pd—O-Bindung in (2a) und (2b) irreversibel unter Bildung der schon bekannten Verbindungen $(\text{RSO}_2)_2\text{PdL}_n$ ($n = 1, 2$)^[4] spalten.

Allgemein ist die Bildung von Sulfinato-*O,S*-Komplexen nur unter der Voraussetzung zu erwarten, daß ein überwiegend „weiches“ Zentralatom vorliegt, welches zwar Sulfinato-*S*-Verknüpfung bevorzugt, jedoch zur Erreichung einer begünstigten Koordinationszahl (im vorliegenden Fall KZ = 4) eine zusätzliche *O*-Verknüpfung eingehen muß, falls keine konkurrierenden Liganden anwesend sind.

Arbeitsvorschrift:

Man führt unter N_2 1 mmol (*1a,b*) 10 min bei 20°C mit 3 ml 2,2-Dimethoxypropan und 3 ml Acetylaceton, fügt 30 ml Petroläther hinzu, filtriert ab (D 3), wäscht das kristalline Reak-

tionsprodukt mit Äther und trocknet im Vakuum. Ausbeute 93 % (2a) bzw. 98 % (2b).

Eingegangen am 18. Oktober
in veränderter Form am 8. November 1974 [Z 157]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 54515-74-1 / (1b): 54460-79-6 / (2a): 54460-76-3 /
 (2b): 54460-78-5 / ($C_6H_5SO_2)_2Pd(CH_3CN)_2$: 54460-80-9 /
 CH_3OH : 67-56-1 / CH_3CN : 75-08-5 / $CH_2(C_6H_5)_3$: 603-35-0 /
 Pyridin: 110-86-1 / 2,2-Bipyridyl: 366-18-7.

- [!] a) G. Vitzthum u. E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 315 (1971); zit. Lit.; b) A. Wojciecki, Accounts Chem. Res. 4, 344 (1971); Advan. Organometal. Chem. 12, 32 (1974); zit. Lit.

- [2] E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 83, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 193 (1971); E. Lindner u. I.-P. Lorenz, Chem. Ber. 105, 1032 (1972); E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, ibid. 106, 211 (1973); S. E. Jacobson u. A. Wojciecki, J. Organometal. Chem. 72, 113 (1974); zit. Lit.

- [3] J. Chatt u. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1969, 1770.

- [4] I.-P. Lorenz, E. Lindner u. W. Reuther, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

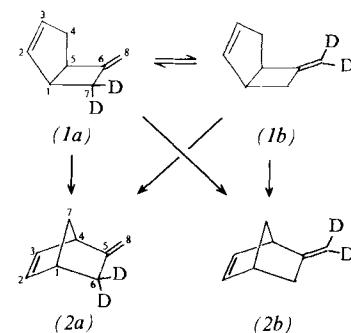
- [5] B. Chiswell u. L. M. Venanzi, J. Chem. S.

Nicht-äquilibrierende Diradikale^[1]:

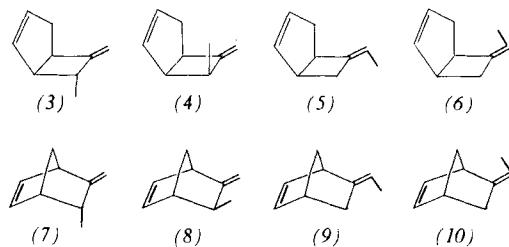
Stereochemie der thermischen Reorganisation methyl-substituierter 6-Methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene

Von Dieter Hasselmann^[*]

Sigmatrope Kohlenstoffverschiebungen bisallylischer Systeme sind Gegenstand intensiver mechanistischer Untersuchungen^[2]. Die Thermolyse spezifisch deuterierter 6-Methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene führt neben einer langsameren Automerisierung ($1a \rightleftharpoons 1b$) zu den 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-enen ($2a$) und ($2b$), wobei jeweils das Produkt einer formalen [1,3]-sigmatropen Umlagerung geringfügig überwiegt^[1]. Eine Automerisierung der Umlagerungsprodukte, ($2a \rightleftharpoons 2b$), erfolgt erst bei wesentlich höherer Temperatur^[3].



Diese Befunde erlauben jedoch noch keine Aussage zur Stereochemie des wandernden Kohlenstoffs C⁷ (bzw. C⁸). Im folgenden wird über die thermische Umlagerung der spezifisch *methy*substituierten Kohlenwasserstoffe (3) bis (6) berichtet.



[*] Dr. D. Hasselmann
Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148