

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

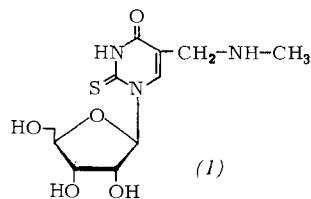
Eingegangen am 12. Dezember 1974 [Z 154]

- [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.

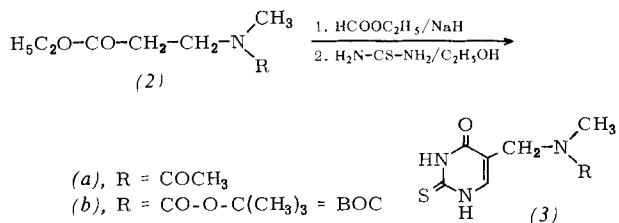
Die Synthese von 5-Methylaminomethyl-2-thiouridin, eines seltenen Nucleosids aus t-RNA^[1]

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolkiewicz^[*]

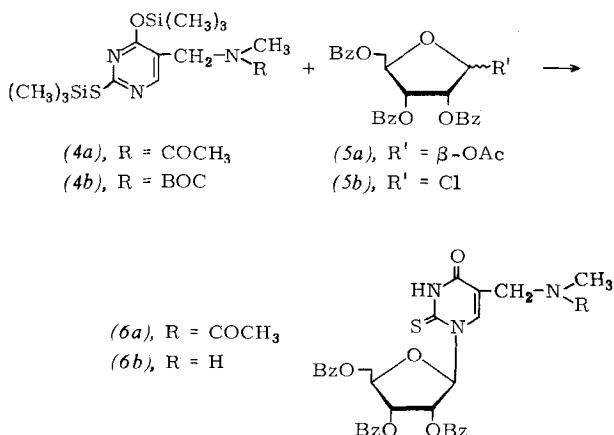
5-Methylaminomethyl-2-thiouridin (1) wurde von Carbon^[2] aus *E. coli*-t-RNA isoliert und aufgeklärt sowie von Nishimura^[3] im Anticodon von *E. coli*-t-RNA³¹ nachgewiesen. Wir konnten (1) jetzt erstmals synthetisieren.



Zur Synthese setzten wir 3-Methylaminopropionsäure-äthylester^[4] mit Acetanhydrid/Pyridin oder mit t-Butoxycarbonyl-azid (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-ribosuranose (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-ribosuranosylchlorid (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; $[\alpha]_D = +26.1^\circ$ (c=1; H₂O); NMR (D₅-Pyridin): $\delta = 2.34$ (NH—CH₃); 7.38 (H¹, J=1.5 Hz).

Beim Dünnenschichtvergleich 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 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 Sulfinito-O,S-Komplexen von Palladium(II)^[**]

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

Sulfinito-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- (Sulfinito-O) oder S-Atom (Sulfinito-S) sowie über zwei O-Atome (Sulfinito-O,O') bekannt^[2]. Für die vierte Bindungsart, bei der Sauerstoff und Schwefel gleichzeitig koordiniert sind (Sulfinito-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 Sulfinito-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].