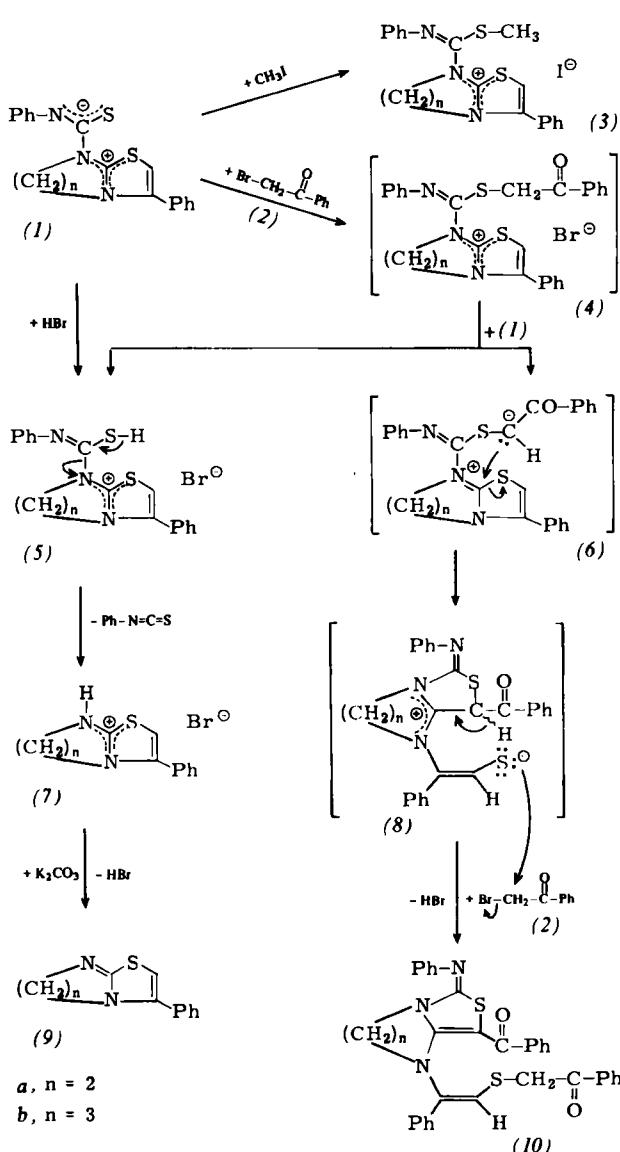


Neue Ring-Transformation von zwitterionischen bicyclischen Thiazolsystemen

Von Sang-Woo Park, Walter Ried und Walter Schuckmann^[*]
Professor Richard Wegler zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Phenacylbromid (2) mit den bicyclischen zwitterionischen Thiazolen (*1a*) und (*1b*), die aus einer Dreikomponenten-Reaktion von cyclischen Thioharnstoffen, Quecksilber-bis(phenylacetylid) und Phenylisothiocyanat hervorgehen^[1, 2], entstehen nicht die den Iodiden (*3*)^[2] entsprechenden Bromide (*4*), sondern unter Ringöffnung und erneutem Ringschluß die neuen bicyclischen Thiazole 2-[2-(7-Benzoyl-5-phenylimino-2,3-dihydro-1*H*-imidazo[1,2-*c*]thiazol-1-yl)-2-phenylvinylthio]acetophenon (*10a*) bzw. 2-[2-(8-Benzoyl-6-phenylimino-1,2,3,4-tetrahydrothiazolo[3,4-*a*]pyrimidin-1-yl)-2-phenylvinylthio]acetophenon (*10b*).



Da aus spektroskopischen Daten (Tabelle 1) für die Produkte (*10*) keine eindeutige Strukturaussage abzuleiten war, wurde die Molekülstruktur von (*10a*) röntgenographisch be-

stimmt. Das Formelschema zeigt die vermutete Bildungsweise dieser Verbindungen. Die gleichzeitige Entstehung des Salzes (*7*)^[3, 4] resultiert offenbar aus einer Sekundärreaktion des unbeständigen Primärproduktes (*4*) unter Einwirkung von (*1*). Die direkte Umsetzung von (*1*) mit HBr ergibt über (*5*) ebenfalls das Salz (*7*), aus dem mit wässriger K₂CO₃-Lösung die freie Base (*9*)^[2] erhalten wird. Das säulenchromatographisch isolierte Phenylisothiocyanat kann mit Anilin in Methanol als *N,N*'-Diphenylthioharnstoff abgefangen werden.

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (*10a*) und (*10b*) (es liegen korrekte Elementaranalysen und Massenspektren vor).

	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [a] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] [δ, ppm]
(<i>10a</i>)	40	197	3060 1680	3.86–4.2 (m, 6H) 6.06 (s, 1H) 6.68–7.96 (m, 20H)
(<i>10b</i>)	32	154	3060 1690	1.5–2.1 (m, 2H) 3.1–4.2 (m, 6H) 5.94 (s, 1H) 6.7–8.1 (m, 20H)

[a] ν=CH und ν(C=O) in KBr.

[b] Bedingungen: 100 MHz, CDCl₃, Hexamethyldisiloxan intern.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 2 mmol (*1a*) in 200 ml heißem Aceton [bei (*1b*): 100 ml] gibt man 2 mmol (2) in 10 ml Aceton, kocht 5 min unter Rückfluß, läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen, filtriert die farblosen Kristalle (*7*) ab und destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird nach Versetzen mit wenig Chloroform und Aufbewahren bei Raumtemperatur von unlöslichen Bestandteilen befreit und erneut zur Trockne eingeengt. Aus dem Rückstand wird (*10*) säulenchromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel: Benzol/Essigester 3:1) abgetrennt. Umkristallisation aus wenig Aceton in der Kälte ergibt gelbe Kristalle.

Eingegangen am 5. Mai 1976 [Z 472]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 55139-32-7 / (*1b*): 55139-34-9 / (2): 70-11-1 /
(*10a*): 59643-55-9 / (*10b*): 59643-56-0.

- [1] W. Ried, R. Oxenius u. W. Merkel, Angew. Chem. 84, 535 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 511 (1972).
- [2] W. Ried, W. Merkel, S. W. Park u. M. Dräger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 79.
- [3] W. Wilson u. R. Woodger, J. Chem. Soc. 1955, 2943; M. Fefer u. L. C. King, J. Org. Chem. 26, 828 (1961).
- [4] V. K. Chadha u. H. K. Pujari, Can. J. Chem. 47, 2843 (1969).

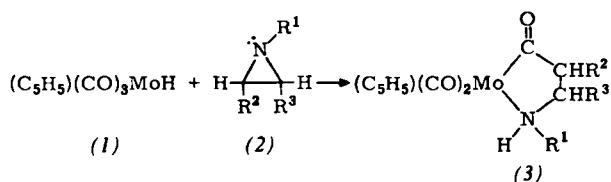
Vollständige asymmetrische Synthese und absolute Konfiguration eines Aminoacylmolybdän-Komplexes

Von Wolfgang Beck, Wolfgang Danzer, Anh Thu Liu und Gottfried Huttner^[*]

Bei den früher beschriebenen Reaktionen von η-Cyclopentadienyl-tricarbonylhydriden von Molybdän (*1*) und Wolfram mit substituierten Aziridinen (*2*)^[1] ergaben sich Anhaltspunkte dafür, daß die β-Aminoacyl-Chelatkomplexe (*3*) unter asymmetrischer Induktion entstehen.

[*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Danzer und Dipl.-Chem. A. Liu
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2
Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Laboratorium, Fachbereich Chemie der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

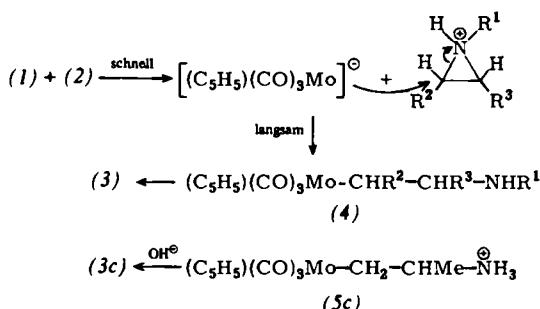
[*] Dr. S. W. Park und Prof. Dr. W. Ried
Institut für Organische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt/Main 70
Doz. Dr. W. Schuckmann
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, 6000 Frankfurt/Main 1



	R^1	R^2	R^3	(2)	(3) [α] _D ²⁵ [d]
a	Me	Ph	Me	(-) ₅₇₈ [a]	-687°
b	Me	Ph	Me	(+) ₅₇₈ [b]	+100°
c	H	H	Me		
d	H	Ph	H		
e	H	H	Et	(+) ₅₇₈ [c]	+51.3°
f	tBu	H	H		

[a] cis-(2R,3S); [b] trans-(2S,3S); [c] (3R); [d] in Aceton.

Durch die Umsetzung von (1) mit den optisch aktiven Aziridinen (2a) und (2b) und die Röntgen-Strukturanalyse des Komplexes (3a) fanden wir, daß dabei an zwei prochiralen Zentren vollständige asymmetrische Induktion in einem spezifitätsbestimmenden Schritt erfolgt. IR-spektroskopisch läßt sich nachweisen, daß das Aziridin (2) zunächst protoniert und danach vom Carbonylmolybdat-Ion nucleophil an C-2 angegriffen wird. Die Ringöffnung ist regiospezifisch; bei (2c) wird das Mo-Atom an das unsubstituierte, bei (2d) an das phenylsubstituierte C-Atom gebunden.



Bei der Umsetzung von (2f) läßt sich der Aminoalkyl-Komplex (4f) isolieren. Das intermediäre Auftreten der Komplexe (4a) bis (4e) ergibt sich auch daraus, daß die nach Knoth^[2] erhaltene Verbindung (5c)^[3] in den Chelatkomplex (3c) überführt werden kann.

Entscheidend für die stereospezifische Bildung von (3a) aus (4a) sind die „CO-Insertion“ und die Koordination des N-Atoms an das Metall. Dabei wird das Asymmetriezentrum an C-2 festgelegt; an N und Mo werden zwei chirale Zentren neu geschaffen. Von den 16 möglichen (unter Berücksichtigung der Konformation des Chelattrings) diastereomeren Komplexen entsteht nur das Isomer (3a) (Abb. 1), das laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in Lösung nicht epimerisiert.

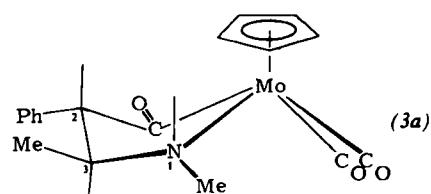
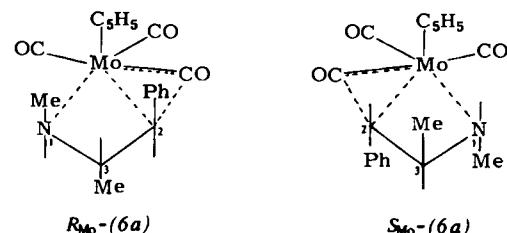


Abb. 1. Struktur des tetragonalen Komplexes (3a) (schematisch). $S_{\text{Mo}}-1R,2S,3S$; Raumgruppe $P4_12_12$; $a=b=1663 \pm 1$ pm, $d_{\text{Mn}}=1.26$, $d_{\text{gem}}=1.28 \text{ g cm}^{-3}$, $Z=8$, $R_1=5.6\%$ (Messung: Syntex P21; Lösung: Syntex XTL). Abstände und Winkel gleichen erwartungsgemäß denen in der analogen Verbindung (3), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ [4]. Die abgebildete absolute Konfiguration folgt zwingend aus dem Befund, daß die Konfiguration am methylsubstituierten C-Atom des Aziridins (2a) erhalten bleibt [5].

Der nachgewiesene Reaktionsablauf bedingt, daß sich das Aziridin (2a) unter Inversion an C-2 öffnet ($R \rightarrow S$). Die Wanderung der Alkylgruppe zum Carbonyl-Kohlenstoff verläuft dagegen unter Retention^[6]. Die Orientierung der Aminoalkylgruppe in den diastereomeren Übergangszuständen $R_{\text{Mo}}-(6a)$ und $S_{\text{Mo}}-(6a)$ bestimmt die Asymmetrie am Molybdänatom. (Zur Definition von R_{Mo} und S_{Mo} wird die tetragonale Pyramide in Abb. 1 „von oben“ betrachtet.) CO-Insertion und N-Koordination müssen nicht notwendigerweise synchron verlaufen.



Wir nehmen an, daß der Übergangszustand $R_{\text{Mo}}-(6a)$ durch nichtbindende intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den nach „oben“ stehenden Methyl- und Phenylgruppen und dem π -gebundenen Cyclopentadienyrring energetisch ungünstiger als $S_{\text{Mo}}-(6a)$ ist. Für den chiralen Chelatring wird die δ -Konformation gefunden; nur in dieser Konformation sind die drei Substituenten in der energetisch günstigen äquatorialen Position.

Wendet man die gleichen Überlegungen auf die Reaktion von (1) mit (2e) an, so sollte der resultierende Komplex (3e) ebenfalls S_{Mo} -Konfiguration aufweisen. Tatsächlich sind die CD-Spektren von (3a) und (3e) praktisch gleich. Die CD-Spektren von (3a) und (3b) sind dagegen im Bereich von 200–380 nm spiegelbildlich. Für (3b) läßt sich daraus die R_{Mo} -Konfiguration ableiten, die hier nach dem oben angeführten Reaktionsablauf zu erwarten ist.

Eingegangen am 4. Mai 1976 [Z 473]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 12176-06-6 / (2a): 2242-90-2 / (2b): 13148-28-2 /
(2e): 6189-23-7 / (3a): 59727-68-3 / (3b): 59672-01-4 /
(3e): 59672-00-3.

- [1] W. Beck, W. Danzer u. R. Höser, Angew. Chem. 85, 87 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 77 (1973).
[2] W. H. Knoth, Inorg. Chem. 7, 1566 (1975).
[3] B. Olgemöller, Diplomarbeit, Universität München 1976.
[4] G. A. Jones u. L. J. Guggenberger, Acta Crystallogr. B 31, 900 (1975).
[5] Die absolute Konfiguration eines analogen optisch aktiven, tetragonal-pyramidalen Molybdän-Komplexes beschrieben S. J. La Placa, I. Bernal, H. Brunner u. W. A. Hermann (Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 353 (1975)).
[6] Vgl. G. M. Whitesides u. D. J. Boschetto, J. Am. Chem. Soc. 91, 4131 (1969); H. Brunner, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).

Einfache Darstellung von 5'-Cyano- und 5'-Carboxy-nucleosiden^[**]

Von Wilfried Meyer, Ekkehard Böhnke und Hartmut Follmann^[*]

Am exocyclischen C5'-Atom der Ribose substituierte Nucleosid-Derivate sind zur Aufklärung von Struktur-Funktions-Beziehungen in den natürlich vorkommenden Nucleosiden und Nucleotiden sowie als potentielle Arzneimittel von Bedeutung^[1–4]. Während die Substitution von C5' durch O-, N-, S- und Halogenfunktionen im allgemeinen leicht möglich

[*] Dipl.-Chem. W. Meyer, Dipl.-Chem. E. Böhnke und Prof. Dr. H. Follmann Fachbereich Chemie (Arbeitsgruppe Biochemie) der Universität Lahnberge, 3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Pharma-Waldhof GmbH, Mannheim, danken wir für Nucleosidproben.