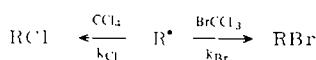


die linearen „Freie Energie“-Beziehungen (a) als wichtige Hilfsmittel bewährt^[11].

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = p_r \cdot p_s \quad (a)$$

Beschreibt Gleichung (a) den Substituenteneinfluß (Variation von X) auf die Geschwindigkeitskonstante k_x ^[21] einer Reaktionsserie, dann erhält man aus den in Standardreaktionen ermittelten Substituentenkonstanten p_s und den experimentell zu bestimmenden Reaktivitätsunterschieden ($\lg k_x - \lg k_0$) die Reaktionsparameter p_r , die somit typische Selektivitätswerte^[3] sind.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß die Selektivitäten der Radikale R[•] im Konkurrenzsystem BrCCl₃/CCl₄ so entscheidend von der Temperatur abhängen, daß sie im Bereich 40–80°C zusammenfallen und oberhalb 80°C ihre Reihenfolge umkehren^[4]. Es ist daher zu erwarten, daß auch die Reaktionsparameter p_r von verschiedenen Reaktionsserien bei bestimmten Temperaturen gleich groß werden, die Unterschiede der Reaktionsparameter ($p_{r1} - p_{r2}$) oberhalb und unterhalb dieser Temperatur deswegen entgegengesetzte Vorzeichen haben. Diese Temperaturabhängigkeit von Reaktionsparametern läßt sich ebenfalls anhand der radikalischen Halogenabstraktionen im Konkurrenzsystem BrCCl₃/CCl₄ aufzeigen.



Als lineare „Freie Energie“-Beziehung hat sich hier die Taft-Hancock-Gleichung (b) bewährt^[5]:

$$\lg \frac{k_R}{k_{\text{CH}_3}} = \delta_X \cdot E_S^c \quad (b)$$

Darin sind δ_X (X=Br, Cl) die Reaktionsparameter und E_S^c die sterischen Substituentenkonstanten für die unterschiedlichen Radikale R[•]^[6].

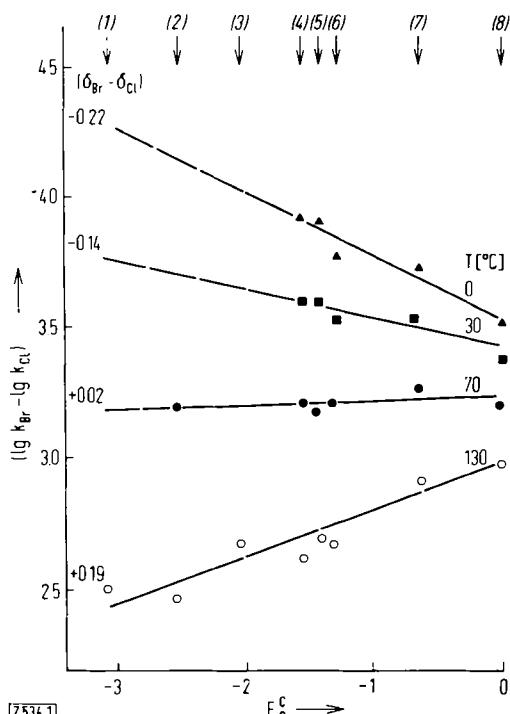
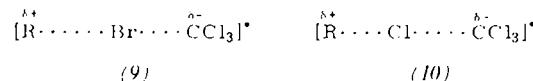


Abb. 1. Abhängigkeit der Reaktivitätsunterschiede ($\lg k_{\text{Br}} - \lg k_{\text{Cl}}$) für die Alkylradikale (1)–(8) von den sterischen E_S^c -Konstanten zwischen 0 und 130°C.
 (1): $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (2): $\text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, (3): $\text{C}_4\text{H}_9\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$, (4): $\text{C}_7\dot{\text{C}}_3\text{H}_{13}$, (5): $\text{C}_6\dot{\text{C}}_6\text{H}_{11}$, (6): $2\text{-C}_8\text{H}_{17}$, (7): $1\text{-C}_7\text{H}_{15}$, (8): $\dot{\text{C}}\text{H}_3$.

Die Geraden in Abbildung 1 zeigen, daß im Temperaturbereich von 0 bis 130°C die Radikalselektivitäten ($\lg k_{\text{Br}} - \lg k_{\text{Cl}}$) entsprechend der Taft-Hancock-Gleichung (b) von der Gruppengröße der Radikale (1) bis (8) abhängen. Polare Effekte spielen keine Rolle, obwohl bei diesen radikalischen Substitutionsreaktionen^[7] das elektrophile CCl₃-Radikal^[8] von den unterschiedlich nucleophilen Alkylradikalen^[9] verdrängt wird. Die Abspaltung des jeweils gleichen CCl₃-Radikals bei der Brom- und der Chlorabstraktion im Konkurrenzsystem BrCCl₃/CCl₄ führt zu einer weitgehenden Kompensation der polaren Effekte in den Übergangszuständen (9) und (10)^[10], so daß sich im wesentlichen die unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen der Brom- und Chlorübertragung auf die Radikale (1) bis (8) bemerkbar machen.



Die Steigungen der Geraden in Abbildung 1 geben die Differenzen der Reaktionsparameter ($\delta_{\text{Br}} - \delta_{\text{Cl}}$) an. Ihre entgegengesetzten Vorzeichen bei 0°C [$(\delta_{\text{Br}} - \delta_{\text{Cl}}) = -0.22$] und 130°C [$(\delta_{\text{Br}} - \delta_{\text{Cl}}) = +0.19$] zeigen, daß die Reaktionsparameter δ_{Br} und δ_{Cl} unterschiedlich von der Temperatur abhängen und bei etwa 60°C gleich groß werden. Dies stimmt überein mit der experimentell bestimmten isoselektiven Temperatur (T_{is}), bei der die Radikalselektivitäten im BrCCl₃/CCl₄-System zusammenfallen^[11]. Analog den Selektivitäten^[4] führt ein Vergleich der Reaktionsparameter zu falschen Schlüssefolgerungen, wenn die isoselektive Temperatur der konkurrierenden Reaktionsserien unterhalb der Meßtemperatur liegt. Die Interpretation von Reaktionsparametern setzt also voraus, daß ihr Temperaturgang mindestens qualitativ bekannt ist.

Eingegangen am 12. Mai,
in veränderter Form am 30. Juni 1976 [Z. 534]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 19067-45-9, (2): 58281-61-1, (3): 22904-47-8
- (4): 4566-80-7, (5): 3170-58-9, (6): 3268-43-7
- (7): 3356-67-0, (8): 2229-07-4

- [1] N. B. Chapman u. J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972.
- [2] Auf analoge Weise können auch Gleichgewichtskonstanten behandelt werden.
- [3] Als Reaktivitäten sollen die $\lg k$ -Werte definiert werden. Selektivitäten geben die Unterschiede der Reaktivitäten an.
- [4] B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976).
- [5] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, Kap. 13; C. K. Hancock, E. A. Meyers u. B. J. Yager, J. Am. Chem. Soc. 83, 4211 (1961).
- [6] T. Fujita, C. Takayama u. M. Nakajima, J. Org. Chem. 38, 1623 (1973).
- [7] K. U. Ingold u. B. P. Roberts: Free-Radical Substitution Reactions. Wiley, New York 1971.
- [8] W. C. Danen in E. S. Huyser: Methods in Free-Radical Chemistry. Vol. 5. Dekker, New York 1974.
- [9] R. W. Henderson u. R. D. Ward, J. Am. Chem. Soc. 96, 7556 (1974); W. A. Pryor u. W. H. Davies, ibid. 96, 7557 (1974); A. A. Zavitsas u. G. M. Hanna, J. Org. Chem. 40, 3782 (1975).
- [10] K. Herwig, P. Lorenz u. C. Rüchardt, Chem. Ber. 108, 1421 (1975).
- [11] B. Giese, Angew. Chem. 88, 161 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 174 (1976).

C-Substitution von Nucleosiden mit Hilfe der Eschenmoserschen Sulfid-Kontraktion^[1]

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolikiewicz^[*]

Unter den vielen chemischen Veränderungen von Nucleosiden und Nucleotiden zur Darstellung von biologisch interess-

[*] Dr. H. Vorbrüggen [*] und K. Krolikiewicz
Forschungslaboratorium der Schering AG Berlin-Bergkamen
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65
[*] Korrespondenzautor.

santen Analoga wurde die C-Substitution in α - oder γ -Stellung zu den heterocyclischen Stickstoffatomen bislang kaum untersucht^[2]

Wir haben die Eschenmosersche Sulfid-Kontraktion⁽³⁾ auf die leicht zugänglichen *S*-Alkylderivate⁽⁴⁾ von 6-Thiopurin- und von 2- oder 4-Thiopyrimidin-nucleosiden angewandt.

Die S-Alkylderivate (1) von 6-Thiopurinnucleosiden setzten sich mit starken Basen und Triphenylphosphoran in meist hohen Ausbeuten zu den C-alkylierten Nucleosiden (2) um, die zu den freien, kristallinen Verbindungen (3)¹⁵⁾ versetzt wurden. Einzelheiten gehen aus Tabelle 1 hervor. Das 6-Phenacylthiopurin lieferte analog zu (1a) das 6-Phenacylpurin ($F_p = 248^\circ\text{C}$) in 88% Ausbeute.

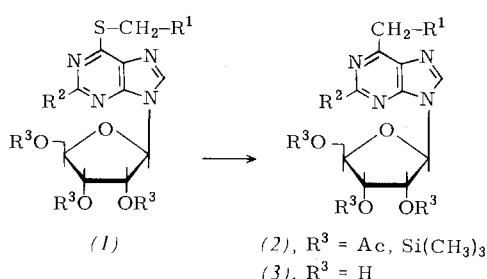


Tabelle 1. 6-C-substituierte Purinnucleoside.

R ¹	(1) R ²	R ³	Reaktionsbedingungen		R ²	(3) Ausb. [%]	Fp [°C]
			(1) → (2)	(2) → (3)			
(a) COC ₆ H ₅	H	Ac	72 h [a]	[c]	H	77	218-220
(b) COOC(CH ₃) ₃	H	Ac	[b]	[c]	H	80	—
(c) CH ₂ -C ₆ H ₄ -NO ₂ -(1,4)	H	Ac	[b]	[c]	H	78	192-194
(d) COC ₆ H ₅	NHSi(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	16 h [a]	CH ₃ OH/Δ	NH ₂	72	147-150

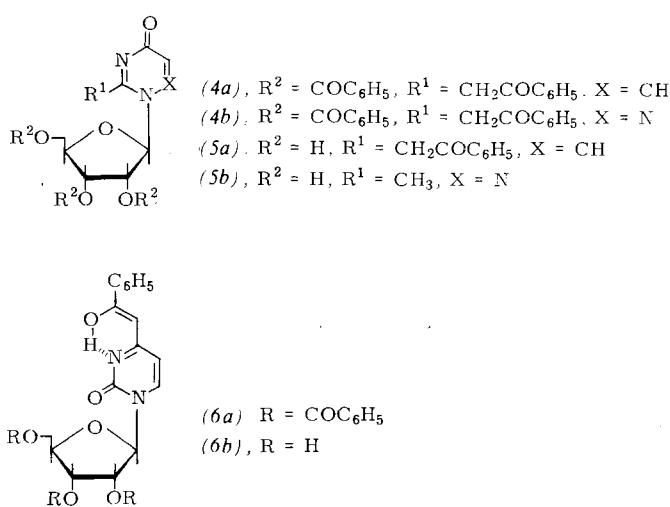
[a] 0.1 Äquiv. $(CH_3)_3COK$ / 4 Äquiv. $P(C_6H_5)_3$ / Xylol / Δ .

[b] 2 Äquiv. LiN[CH(CH₃)₂]/2 Äquiv. P(C₆H₅)₃/1 Äquiv. HMPT/THF/-70 °C → +24 °C.

[c] $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/18 \text{ h}/24^\circ\text{C}$.

Aus den S-Phenacylderivaten von 2-Thio- und 2-Thio-6-azauridin-2',3',5'-tri-O-benzoat^[6] bilden sich bei 2 h Kochen in DMF die kristallinen benzoylierten 2-Phenacylderivate (*4a*) [Fp = 120 bis 122 °C, 76 % Ausbeute] bzw. (*4b*) [Fp = 170 bis 173 °C, 83 % Ausbeute]. (*4a*) geht bei Verseifung mit CH₃OH/NH₃/18 h/24 °C in 90 % Ausbeute in das freie 2-Phenacylderivat (*5a*), Fp = 204 bis 208 °C, über, während (*4b*) unter gleichzeitiger Retroaldolspaltung der 2-Phenacylgruppe das freie 2-Methylderivat (*5b*), Fp = 183 bis 185 °C, in 90 % Ausbeute liefert.

Analog ergab das S-Phenacylderivat von 4-Thiouridin-2',3',5'-tri-O-benzoat^[7] bei 2 h Kochen in DMF das benzoylierte



te 4-Phenacylderivat (*6a*) [$F_p=213$ bis 215°C]^[5] mit 66 % Ausbeute, bei 6 h Kochen in Xylol mit 0.1 Äquiv. $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ /4 Äquiv. Triphenylphosphan aber mit 90 % Ausbeute. Verseifung mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ lieferte das freie 4-Phenacylderivat (*6b*). $F_p=182$ bis 184°C , mit 90% Ausbeute.

Eingegangen am 12. Juli,
in veränderter Form am 20. August 1976 [Z 537]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 60363-84-0 / (1b): 60363-85-1 / (1c): 60363-86-2 /
 (1d): 60363-87-3 / (3a): 60363-88-4 / (3b): 60363-89-5 /
 (3c): 60363-90-8 / (3d): 56987-12-2 / (4a): 60363-91-9 /
 (4b): 60363-92-0 / (5a): 60363-93-1 / (6a): 60363-95-3 /
 (6b): 60363-96-4 / 2-Thiouridin-2',3',5'-tri-O-benzoat-S-phenacylderivat:
 60363-97-5 / 2-Thio-6-azauridin-2',3',5'-tri-O-benzoat-S-phenacylderivat:
 60363-98-6 / 4-Thiouridin-2',3',5'-tri-O-benzoat-S-phenacylderivat:
 60363-99-7.

- [1] 19. Mitteilung über Nucleosidsynthesen. – 18. Mitteilung: Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 745.
 - [2] E. C. Taylor u. S. F. Martin, J. Am. Chem. Soc. 94, 2874 (1972); 96, 8095 (1974); R. R. Henderson, C. R. Frihart u. N. L. Leonhard, Phytochemistry 14, 1687 (1975).
 - [3] M. Roth, P. Dubs, E. Götschi u. A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 54, 710 (1971). – Wir danken Prof. Eschenmoser für die Zusendung des Manuskriptes vor der Publikation. – H. Singh, K. S. Kumar u. K. B. Lal, Chem. Ind. (London) 15, 649 (1975).

Komplexe mit Thiometallat-Ionen als Brückenzentren

Von Elisabeth König-Ahlhorn und Achim Müller^[*]

Im Gegensatz zu Oxometallat- können Thiometallat-Ionen als zweizähnige Chelatliganden in Übergangsmetallkomplexen wie z. B. $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ ^[1] gebunden werden. Ein Komplex, in dem ein Thiometallat-Ion als zweizähniger Brückenzweig fungiert, war bisher nicht bekannt.

Es ist uns gelungen, die Verbindungen $[(C_6H_5)_3P\text{AgS}]_2\text{MoS}_2$ (violett) (1), $[(C_6H_5)_3P\text{AgS}]_2\text{MoOS}$ (rot) (2), $[(C_6H_5)_3P\text{AgS}]_2\text{MoO}_2$ (orange) (3), $[(C_6H_5)_3P\text{AgS}]_2\text{WS}_2$ (orange) (4) und $[(C_6H_5)_3P\text{AgS}]_2\text{WOS}$ (gelb) (5) in Form von Kristallen zu isolieren und durch Elementaranalyse, Pulverdiffraktogramme, Schwingungs- sowie Elektronenabsorptionsspektren zu charakterisieren.

Aus den Schwingungsspektren geht hervor, daß alle Verbindungen der homologen Reihe ein dreikerniges Gerüst der Struktur (A) besitzen (vgl. Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. A. Müller und Dr. E. König-Ahlborn
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50