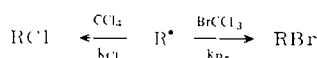


die linearen „Freie Energie“-Beziehungen (a) als wichtige Hilfsmittel bewährt<sup>[1]</sup>.

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

Beschreibt Gleichung (a) den Substituenteneinfluß (Variation von X) auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_x$ <sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> sind.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß die Selektivitäten der Radikale  $R^\bullet$  im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  so entscheidend von der Temperatur abhängen, daß sie im Bereich 40–80°C zusammenfallen und oberhalb 80°C ihre Reihenfolge umkehren<sup>[4]</sup>. 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  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  aufzeigen.



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

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

Darin sind  $\delta_X$  ( $X = \text{Br}, \text{Cl}$ ) die Reaktionsparameter und  $E_s^c$  die sterischen Substituentenkonstanten für die unterschiedlichen Radikale  $R^\bullet$ <sup>[6]</sup>.

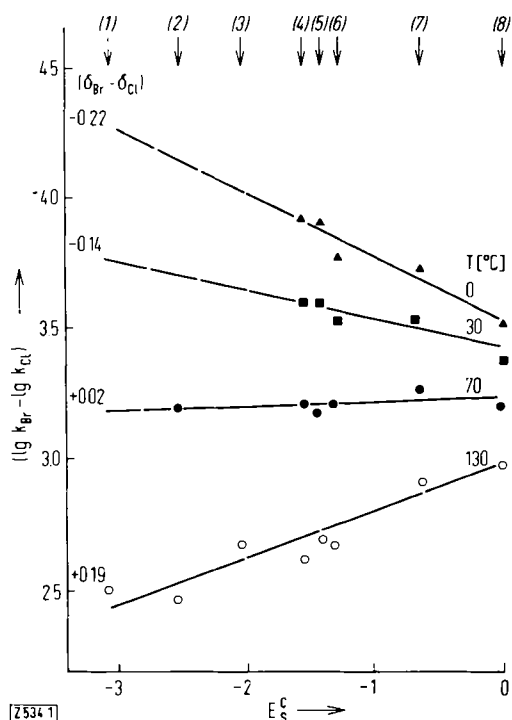
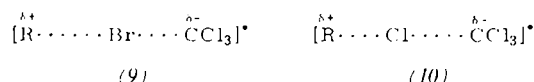


Abb. 1. Abhängigkeit der Reaktivitätsunterschiede ( $\lg k_{\text{Br}} - \lg k_{\text{Cl}}$ ) für die Alkylradikale (1)–(8) von den sterischen  $E_s^c$ -Konstanten zwischen 0 und 130°C. (1):  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , (2):  $\text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ , (3):  $\text{C}_4\text{H}_9\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ , (4):  $\text{c-C}_7\text{H}_{13}$ , (5):  $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ , (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<sup>[7]</sup> das elektrophile  $\text{CCl}_3$ -Radikal<sup>[8]</sup> von den unterschiedlich nucleophilen Alkylradikalen<sup>[9]</sup> verdrängt wird. Die Abspaltung des jeweils gleichen  $\text{CCl}_3$ -Radikals bei der Brom- und der Chlorabstraktion im Konkurrenzsystem  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$  führt zu einer weitgehenden Kompensation der polaren Effekte in den Übergangszuständen (9) und (10)<sup>[10]</sup>, 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  $\delta_{\text{Br}}$  und  $\delta_{\text{Cl}}$  unterschiedlich von der Temperatur abhängen und bei etwa 60°C gleich groß werden. Dies stimmt überein mit der experimentell bestimmten isoselektiven Temperatur ( $T_{\text{is}}$ ), bei der die Radikalselektivitäten im  $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System zusammenfallen<sup>[11]</sup>. Analog den Selektivitäten<sup>[4]</sup> führt ein Vergleich der Reaktionsparameter zu falschen Schlußfolgerungen, 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<sup>[1]</sup>

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

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

[\*] Dr. H. Vorbrüggen<sup>[\*]</sup> und K. Krolkiewicz  
Forschungslaboratorium der Schering AG Berlin/Bergkamen  
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65  
[\*] Korrespondenzautor.

santen Analoga wurde die C-Substitution in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zu den heterocyclischen Stickstoffatomen bislang kaum untersucht<sup>[2]</sup>.

Wir haben die Eschenmosersche Sulfid-Kontraktion<sup>[3]</sup> auf die leicht zugänglichen S-Alkylderivate<sup>[4]</sup> von 6-Thiopurin- und von 2- oder 4-Thiopyrimidin-nucleosiden angewandt.

Die S-Alkylderivate (1) von 6-Thiopurinnucleosiden setzten sich mit starken Basen und Triphenylphosphan in meist hohen Ausbeuten zu den C-alkylierten Nucleosiden (2) um, die zu den freien, kristallinen Verbindungen (3)<sup>[5]</sup> verseift wurden. Einzelheiten gehen aus Tabelle 1 hervor. Das 6-Phenacylthiopurin lieferte analog zu (1a) das 6-Phenacylpurin (Fp=248°C) in 88% Ausbeute.

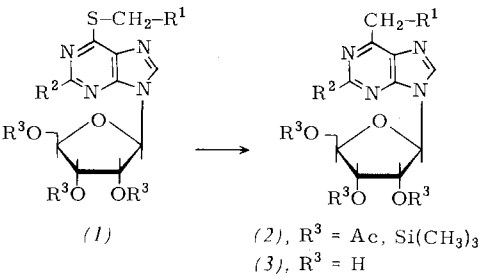


Tabelle 1. 6-C-substituierte Purinnucleoside.

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

[a] 0.1 Äquiv. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COK/4 Äquiv. P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/Xylol/Δ.

[b] 2 Äquiv. LiN[CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/2 Äquiv. P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/1 Äquiv. HMPT/THF/–70°C → +24°C.

[c] CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub>/18 h/24°C.

Aus den S-Phenacylderivaten von 2-Thio- und 2-Thio-6-azauridin-2',3',5'-tri-O-benzoat<sup>[6]</sup> bilden sich bei 2 h Kochen in DMF die kristallinen benzylierten 2-Phenacylderivate (4a) [Fp=120 bis 122°C, 76% Ausbeute] bzw. (4b) [Fp=170 bis 173°C, 83% Ausbeute]. (4a) geht bei Verseifung mit CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub>/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<sup>[7]</sup> bei 2 h Kochen in DMF das benzylierte

4-Phenacylderivat (6a) [Fp=213 bis 215°C]<sup>[5]</sup> mit 66% Ausbeute, bei 6 h Kochen in Xylol mit 0.1 Äquiv. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COK/4 Äquiv. Triphenylphosphan aber mit 90% Ausbeute. Verseifung mit CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub> lieferte das freie 4-Phenacylderivat (6b), Fp=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 Liebig's 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).

- [4] Die Alkylierung der Thionucleoside mit Phenacylbromid, Bromessigsäure-tert-butylester oder p-Nitrobenzylchlorid gelingt in hohen Ausbeuten mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMF oder mit Triethylamin in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 24°C.  
[5] Die analytischen und physikalischen Daten stimmen mit den postulierten Strukturen überein.  
[6] H. Vorbrüggen u. P. Strehlke, Chem. Ber. 106, 3039 (1973); U. Niedballa u. H. Vorbrüggen, J. Org. Chem. 39, 3654 (1974).  
[7] J. J. Fox, D. Van Praag, I. Wempen, I. L. Doerr, L. Cheong, J. E. Knoll, M. L. Eidinoff, A. Bendich u. G. Bosworth Brown, J. Am. Chem. Soc. 81, 178 (1959).

### Komplexe mit Thiometallat-Ionen als Brückenliganden

Von Elisabeth Königer-Ahlborn und Achim Müller[\*]

Im Gegensatz zu Oxometallat- können Thiometallat-Ionen als zweizählige Chelatliganden in Übergangsmetallkomplexen wie z. B. [Ni(WS<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2–</sup> gebunden werden. Ein Komplex, in dem ein Thiometallat-Ion als zweizähliger Brückenligand fungiert, war bisher nicht bekannt.

Es ist uns gelungen, die Verbindungen [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAgS]<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> (violett) (1), [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAgS]<sub>2</sub>MoOS (rot) (2), [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAgS]<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub> (orange) (3), [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAgS]<sub>2</sub>WS<sub>2</sub> (orange) (4) und [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PAgS]<sub>2</sub>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. Königer-Ahlborn  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

