

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 Triphenylphosphan in meist hohen Ausbeuten zu den C-alkylierten Nucleosiden (2) um, die zu den freien, kristallinen Verbindungen (3)^[5] verseift wurden. Einzelheiten gehen aus Tabelle 1 hervor. Das 6-Phenacylthiopurin lieferte analog zu (1a) das 6-Phenacylpurin (Fp=248°C) in 88% Ausbeute.

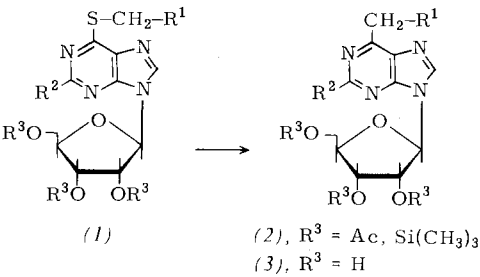


Tabelle 1. 6-C-substituierte Purinnucleoside.

R^1	(1) R^2	R^3	Reaktionsbedingungen (1) \rightarrow (2) (2) \rightarrow (3)		R^2	(3) Ausb. [%]	Fp [°C]
(a) COC_6H_5	H	Ac	72 h [a]	[c]	H	77	218–220
(b) $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$	H	Ac	[b]	[c]	H	80	—
(c) $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-(1,4)$	H	Ac	[b]	[c]	H	78	192–194
(d) COC_6H_5	$\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	16 h [a]	$\text{CH}_3\text{OH}/\Delta$	NH_2	72	147–150

[a] 0.1 Äquiv. $(\text{CH}_3)_3\text{COK}/4$ Äquiv. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/\text{Xylol}/\Delta$.

[b] 2 Äquiv. $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]/2$ Äquiv. $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/1$ Äquiv. $\text{HMPT}/\text{THF}/-70^\circ\text{C} \rightarrow +24^\circ\text{C}$.

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

te 4-Phenacylderivat (6a) [Fp=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), Fp=182 bis 184°C, mit 90% Ausbeute.

Eingegangen am 12. Juli,
in veränderter Form am 20. August 1976 [Z 532]

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_2CO_3 in DMF oder mit Triethylamin in CH_2Cl_2 bei 24°C.
[5] Die analytischen und physikalischen Daten stimmen mit den postulierten Strukturen überein.
[6] H. Vorbrüggen u. P. Strehle, 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

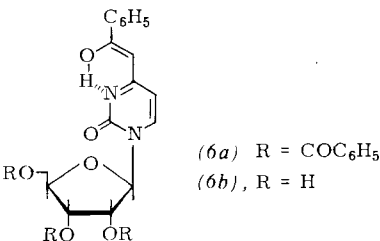
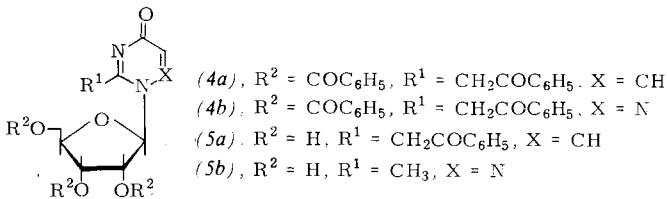
Von Elisabeth Königer-Ahlborn und Achim Müller[*]

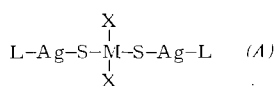
Im Gegensatz zu Oxometallat- können Thiometallat-Ionen als zweizählige Chelatliganden in Übergangsmetallkomplexen wie z. B. $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ gebunden werden. Ein Komplex, in dem ein Thiometallat-Ion als zweizähliger Brückenligand fungiert, war bisher nicht bekannt.

Es ist uns gelungen, die Verbindungen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{AgS})_2]_2\text{MoS}_2$ (violett) (1), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{AgS})_2]_2\text{MoOS}$ (rot) (2), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{AgS})_2]_2\text{MoO}_2$ (orange) (3), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{AgS})_2]_2\text{WS}_2$ (orange) (4) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{AgS})_2]_2\text{WOS}$ (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. Königer-Ahlborn
Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50





M = Mo, W; X = O, S; L = (C₆H₅)₃P

Im Vergleich zum gewogenen Mittel der Frequenzen der MS-Valenzschwingungen der freien Ionen (z. B. MoS₄²⁻: ν₁ = 458, ν₃ = 472 cm⁻¹ [2]; ν_{mittel} = 469 cm⁻¹) weisen die Spektren der entsprechenden Komplexe Banden auf, die zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind und die MS-Brückenschwingungen zugeordnet werden können. Eine Koordination aller Chalkogenatome ist auszuschließen, da Frequenzen der Valenzschwingungen von terminalen MO- oder MS-Gruppen im Spektrum beobachtet werden. Sie sind erwartungsgemäß gegenüber dem gewogenen Mittel der Valenzschwingungsfrequenzen der freien Ionen [2] zu höheren Wellenzahlen verschoben. Analoge Schlußfolgerungen wurden von uns schon für Verbindungen gezogen, in denen diese Anionen als Chelatliganden auftreten. Dies konnte später aufgrund von Meßdaten der metallisotopensubstituierten Verbindungen sowie durch vollständige Kristallstrukturbestimmung bestätigt werden [3].

Tabelle 1. Valenzschwingungen (Hauptabsorptionsbanden) [a] in den Schwingungsspektren der Komplexe (1) bis (5) (in cm⁻¹).

Komplex		ν(MO)	ν(MS) _i	ν(MS) _{br}	ν(AgS)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ MoS ₂ (1)	IR	—	515 [a]	453 (st) 438 (st)	257 (s)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ MoOS (2)	R	930 (s)	520 (s)	444 (m) 426 (st)	257 (m)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ MoO ₂ (3)	IR	921 (st) 884 (st)	—	445 (m) 429 (st)	257 (s)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ WS ₂ (4)	R	—	523 (s) 511 (st)	446 (st) 424 (m)	258 (m)
[(C ₆ H ₅) ₃ PAgS] ₂ WOS (5)	R	945 (m)	521 (s)	446 (st) 427 (m)	264 (m) 257 (m)

[a] Da im IR-Spektrum ν(MS)_i von einer starken Bande der (C₆H₅)₃P-Gruppe überlagert wird, sind für die Fälle, bei denen die Messung eines Raman-Spektrums möglich war, die Raman-Frequenzen angegeben.

Im Vergleich zu den Banden in den Elektronenabsorptionsspektren der freien Ionen [1], die Charge-Transfer-Übergängen entsprechen, wird bei den hier untersuchten Verbindungen eine Verbreiterung dieser Banden beobachtet.

Die Pulverdiffraktogramme zeigen, daß (1) und (4) sowie (2) und (5) isotyp sind.

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 0.16 g (NH₄)₂MoS₄ [4] [bzw. 0.3 g Cs₂MoOS₃ [5], 0.14 g (NH₄)₂MoO₂S₂ [4], 0.22 g (NH₄)₂WS₄ [6] oder 0.35 g Cs₂WOS₃ [5]] in ca. 100 ml H₂O wird mit einer Lösung von 0.73 g (C₆H₅)₃P und 0.21 g AgNO₃ in 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Aus der organischen Phase werden die Komplexe (1), (2), (3), (4) oder (5) durch Zugabe von 10 ml Aceton und 50 ml n-Pentan langsam ausgefällt. (Während so alle anderen Verbindungen in reiner Form erhältlich sind, müssen lösliche Verunreinigungen von (4) durch mehrmaliges Behandeln mit CH₂Cl₂ extrahiert werden.) Alle neuen Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, Aceton und Nitromethan sehr wenig löslich.

Eingegangen am 4. Juni,
in veränderter Form am 6. Juli 1976 [Z 546]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60537-80-6 / (2): 60563-07-7 / (3): 60537-81-7 /
(4): 60537-82-8 / (5): 60537-83-9 / (NH₄)₂MoS₄: 15060-55-6 /

Cs₂MoOS₃: 14348-14-2 / (NH₄)₂MoO₂S₂: 16150-60-0 /
(NH₄)₂WS₄: 13862-78-7 / Cs₂WOS₃: 14348-13-1.

- [1] A. Müller u. E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65; E. Diemann u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).
- [2] K. H. Schmidt u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [3] N. Mohan, A. Müller u. K. Nakamoto in R. J. H. Clark u. R. E. Hester: Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 1. Heyden, London 1975, S. 173; I. Paulat-Bösch, B. Krebs, A. Müller, E. Königer-Ahlborn u. H. Dornfeld, Inorg. Chem., im Druck.
- [4] G. Krüss, Justus Liebig's Ann. Chem. 225, 1 (1884).
- [5] A. Müller, E. Diemann u. U. Heidborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 371, 136 (1969).
- [6] E. Corleis, Justus Liebig's Ann. Chem. 232, 244 (1886).

Elektronenstoßinduzierte Etherspaltung durch anchimere Beteiligung von Silyl- und Germylgruppen [1][**]

Von Helmut Schwarz und Manfred T. Reetz [**]

Elektronenstoßinduzierte Spaltungen von O—C-Bindungen unter Eliminierung von Radikalen und Ladungsfixierung an der Sauerstofffunktion sind energetisch kostspielig und liefern

daher nur in Ausnahmefällen intensive Fragment-Ionen [2]. Kürzlich fanden wir, daß sich (Silyl)methyl-alkyl-ether des Typs (1a) im Massenspektrometer unter Bruch der einen O—C-Bindung zu (3) umlagern [1]. Die Vertiefung unserer Untersuchungen zeigt nun, daß dieser neue Typ einer elektronenstoßinduzierten Etherspaltung immer dann abläuft, wenn der Übergangszustand (2) durch anchimere Beteiligung [3] der Gruppen X(CH₃)₃ (X = Si, Ge) stabilisiert wird.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, werden die für die Diskussion relevanten Fragment-Ionen in Abhängigkeit von der Struktur der Molekül-Ionen mit extrem unterschiedlichen Intensitäten erzeugt. Während die Eliminierung von X(CH₃)₃ als Radikal wie auch die Bildung von [X(CH₃)₃]⁺ und [R]⁺ mit den konventionellen Regeln der Massenspektrometrie erklärbar sind (Einfluß von Aktivierungsenergie und/oder Frequenzfaktor), muß für den Bruch der O—R-Bindung unter Erzeugung des Ions [M—R]⁺ ein komplexer Mechanismus angenommen werden.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
Doz. Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Technischen Universität Berlin (Forschungsprojektschwerpunkt „Massenspektrometrie FPS 5/1“) unterstützt.