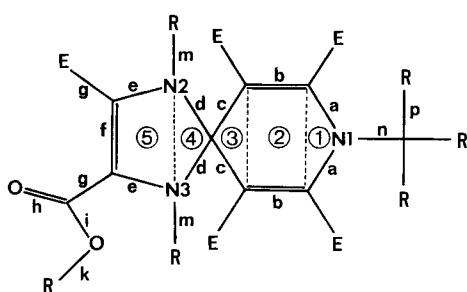
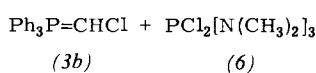
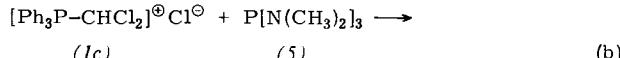
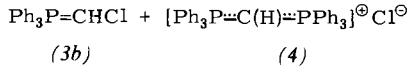
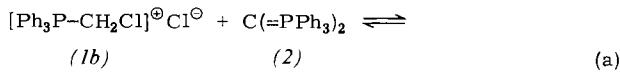


Das 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum^[4] und die in $[\text{D}_6]$ -Benzol^[4] und in $[\text{D}]$ -Chloroform^[5] aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren des Addukts von (2a) sprechen für ein symmetrisches Molekül. Beim Abkühlen tritt aber Verbreiterung aller ^1H -NMR-Signale ein, die für das NCH_3 -Signal bei -60°C zu Koaleszenz und Aufspaltung führt [CD_2Cl_2 , 60 MHz, $\Delta\nu = 13.5$ Hz (-88°C), $\Delta G^\ddagger = 10.8$ kcal/mol]. Die bei Raumtemperatur beobachtete Symmetrie und das ^{13}C -NMR-Signal eines quartären C-Atoms bei 86.0 ppm sprechen für die Struktur (3a) mit einem nichtebenen, flexiblen 1,4-Dihydropyridin-Ring^[6]. Den Beweis erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse. Danach kristallisiert (3a) monoklin in $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14) mit $a = 16.304(3)$, $b = 13.334(3)$, $c = 13.109(3)$ Å; $\beta = 99.02(2)^\circ$; $Z = 4$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und für 3066 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zu $R = 0.096$ verfeinert [SYNTEX-PI-Diffraktometer: $\text{CuK}\alpha$; ω -Scan; $20 \leq 110^\circ$; erweitertes SYNTEX-XTL-System; MULTAN^[7]; 40 unabhängige Atome C, N, O mit anisotropen B_{ij} ; Rechnung ohne die 33 H-Atome].

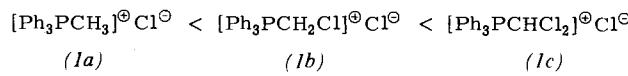


thylentriphenylphosphoran (3a) einzuordnende (Chlormethylen)triphenylphosphoran (3b) zu synthetisieren. Erste Anhaltspunkte für die Existenz dieses Ylids fanden wir bei der Dehydrochlorierung von (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (1b) mit Bis(triphenylphosphoranylid)methan (2)^[2a], eine präparative Darstellung nach Gl. (a) gelang aber wegen der wenig unterschiedlichen Basizität der beiden Ylidsysteme nicht. Auch die im Falle von (3c) erfolglose Dechlorierung von (Trichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid mit Tris(dimethylamino)phosphan (5) verlief bei der Übertragung auf (1c) entsprechend Gl. (b) nicht einheitlich, da neben Dechlorierung auch Dehydrochlorierung erfolgt, was die Isolierung eines reinen Produktes verhinderte.

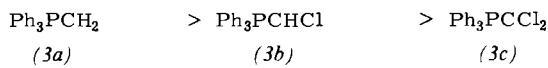


Die Isolierung von reinem (3b) ist uns jetzt durch systematische Anwendung des von *Bestmann*^[3] als Umylidierung bezeichneten Reaktionsprinzips gelungen, das auf der abgestuften Basizität der Ylidsysteme (3a-c) beruht. Betrachtet man die Phosphoniumsalze (1a-c) als Brønstedt-Säuren und die entsprechenden Alkylenphosphorane als Basen, so wird die Stärke der korrespondierenden Säure/Base-Paare von der Anzahl der H- und Cl-Atome am ylidischen C-Atom abhängen.

Acidität:



Basizität:



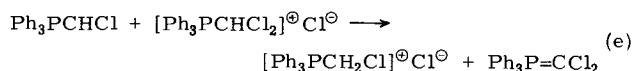
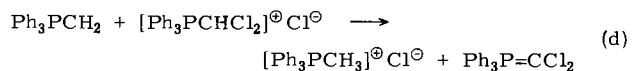
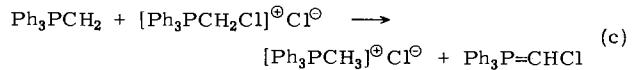
RUNDSCHEAUS

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Aspekte der Photochemie von Organoubergangsmetall-Verbindungen fassen *E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischler und R. N. Perutz* zusammen. Besprochen werden u. a. Methoden für die photochemische Erzeugung und Charakterisierung instabiler und kurzlebiger Zwischenstufen, Photosynthesen neuer Organometall-Verbindungen, photochemische Umwandlungen organischer Verbindungen an Metallen als Matrizen, mechanistische Untersuchungen mit den Methoden der Photochemie und die Anwendung von Photoreaktionen der Organometall-Verbindungen als Modelle für biologische Vorgänge. [Aspects of Organo-Transition-Metal Photo-

Durch den elektronenziehenden Effekt des Chlors erhöht sich die Acidität der Phosphoniumsalze von (1a) nach (1c), während vice versa die Basizität von (3c) nach (3a) zunimmt. Dank der beträchtlichen Unterschiede in der Basenstärke der Ylide (3a-c) verlaufen die „Umylidierungen“ nach Gl. (c) bis (e) leicht und so vollständig, daß sich das in der Ylidreihe noch fehlende Glied (3b) auf diesem Wege in reiner Form und guter Ausbeute isolieren läßt.



(Chlormethylen)triphenylphosphoran (3b):

13.8 g (0.05 mol) (3a)^[4] werden zu 21 g (0.06 mol) (1b) in 300 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Nach 20 bis 30 min Rühren wird das nun in Lösung vorliegende Ylid vom ausgefallenen Salz (1a) und überschüssigem (1b) abfiltriert. Die beim Einengen der orangefarbenen Lösung sich zunächst abscheidenden Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet, weitere Fraktionen durch Umkristallisieren aus THF gereinigt. Ausbeute 10.9 g (70 %) analysenreine gelbe Substanz, Zers. 95 bis 98 °C. ³¹P-NMR: $\delta_{(\text{THF})} = 14.3$ ppm (85proz. H_3PO_4 ext.); ¹H-NMR: $\delta_{(\text{D}_6\text{O}-\text{THF})} = 2.64$ ppm (Dublett, TMS int., $J_{\text{PC}} = 24$ Hz); ¹³C-NMR: $\delta_{(\text{C}_6\text{D}_6)} = 25.73$ ppm (Dublett, TMS int., $J_{\text{PC}} = 64.4$ Hz).

Eingegangen am 10. Dezember 1976 [Z 624]

CAS-Registry-Nummern:

(1b): 5293-84-5 / (3a): 3487-44-3 / (3b): 29949-92-6.

[1] Vgl. *M. Schlosser* in: *Methodicum Chemicum*, Bd. VII, S. 530. Thieme, Stuttgart 1976.

[2] a) *R. Appel, F. Knoll, H. Veltmann*, *Angew. Chem.* 88, 340 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 315 (1976); b) *R. Appel, H. Veltmann*, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[3] *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* 77, 609 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 583 (1965); *Chem. Ber.* 95, 58 (1962).

[4] *H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vomberger*, *Chem. Ber.* 105, 1084 (1972).

chemistry and Their Biological Implications. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 65–183 (1976); 632 Zitate]

[Rd 929 –F]

Die Abhängigkeit der Translation von der 5'-terminalen Methylierung von m-RNA behandeln *A. J. Shatkin, A. K. Banerjee, G. W. Both, Y. Furuichi und S. Muthukrishnan*. Die m-RNAs von zahlreichen in Tieren lebenden Viren und von Eukaryonten besitzen methylierte 5'-Endgruppen. Nur methylierte m-RNA erlaubt eine Translation, unmethylierte ist wirkungslos. Sie läßt sich jedoch durch S-Adenosylmethionin und Weizenkeim-Extrakte methylieren und damit zur Translation befähigen. Diese Reaktion wird durch S-Adenosylhomocystein gehemmt. Die Bindung der m-RNA an Ribosomen hängt von der Methylierung ab. [Dependence of Translation on 5'-Terminal Methylation of m-RNA. *Fed. Proc.* 35, 2214–2217 (1976); 17 Zitate]

[Rd 925 –R]