

Sb ersetzt werden kann^[5]; darüber hinaus könnte sie die geringe Neigung zur Kristallisation erklären.

Experimentelles:

H₃AsO₄, aus sublimiertem As₄O₆ hergestellt^[6], wurde zunächst im Exsiccator, dann im Hochvakuum vollständig entwässert. Das feinpulverige As₂O₅ wurde unter Schutzgas in einen Stahlautoklaven gebracht (Korundfingertiegel, lose mit einem Korundstopfen verschlossen). Der Autoklav (Volumen: 14 ml, Probenvolumen einschließlich Korundtiegel: 5 ml) wurde mit 5 ml flüssigem Sauerstoff beschickt und 4 Wochen auf 600°C erhitzt. Nach langsamem Abkühlen (50°C/h) wurde die Probe wiederum unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß isoliert. As₂O₅ ist so homogen in Form glasklarer, größtenteils verwachsener, nadeliger Kristalle erhältlich; maximale Abmessungen: 0,2 × 0,05 × 0,03 mm³.

Eingegangen am 16. Februar 1977 [Z 674]

CAS-Registry-Nummern:

As₂O₅: 1303-28-2.

- [1] T. Bergman: De Arsenico. Altenburg 1777 (nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 17. Verlag Chemie, Weinheim 1952).
- [2] Vgl. J. W. Visser, J. Appl. Crystallogr. 2, 89 (1969): Aus Pulverdaten wurde mit der Indizierungsmethode nach Ito-de Wolff a = 8,645, b = 8,454, c = 4,629 Å bestimmt.
- [3] Programmsystem SHEL-X (G. Sheldrick, unveröffentlicht), modifiziert für CDC 3300 von A. Hohenester und M. Jansen.
- [4] S. Geller, J. Chem. Phys. 33, 676 (1960).
- [5] A. Winkler, E. Thilo, Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 71 (1965); A. Winkler, ibid. 350, 320 (1967).
- [6] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. I. F. Enke Verlag, Stuttgart 1975.

Kristallstruktur von B₂S₃: B₂S₂-Vierringe neben B₃S₃-Sechsringen^[**]

Von Harald Diercks und Bernt Krebs^[*]

Die Charakterisierung der Chalkogenide des Bors stößt auf das Hindernis, daß kristalline Phasen nur schwierig darzustellen sind. Kristallines B₂S₃ ist seit 1962 auf mehreren präparativen Wegen zugänglich geworden^[1]; in keinem Fall reichte aber die Qualität des Kristallmaterials für die Aufklärung des strukturellen Aufbaus aus. Ähnliches gilt für alle anderen binären Borchalkogenide.

Nach ersten Befunden von Chen, Conard und Gilles^[2] soll B₂S₃ monoklin (C2, Cm oder C2/m) mit a = 4,048, b = 37,09, c = 10,73 Å, β = 90,0°, Z = 14,1 kristallisieren; eine vollständige Strukturanalyse blieb erfolglos.

Wir erhielten bei Untersuchungen zur Synthese von Schwermetallthioboraten durch thermische Zersetzung der ternären Phasen (vgl. auch ^[1b]) B₂S₃-Einkristalle, die sich für eine Röntgen-Strukturanalyse eignen. Wird z.B. bei der Darstellung von Ag₃B₅S₉^[3] das stöchiometrische Reaktionsgemisch (verschlossener Graphittiegel in einem evakuierten, abgeschmolzenen Quarzglasrohr) ca. 10 d einem Temperaturgefälle von 800 nach 600°C ausgesetzt, so bildet sich neben rotem Silberthioborat extrem feuchtigkeitsempfindliches, farbloses B₂S₃ als säulenförmige, bis zu 0,3 mm große, mikroverzwillingte Einkristalle [Chemische Analyse B:S = 1:1,49(2); monoklin (P2₁/c) mit a = 4,039(1), b = 10,722(2), c = 18,620(4) Å, β = 96,23(3)°, Z = 8, V = 801,6 Å³; d_{ber} = 1,952, d_{exp} = 1,93(3) g/cm³]. Die Kri-

stallstruktur wurde an einem Zwillings nach (201) aus Vierkreis-Diffraktometerdaten ermittelt^[4] und bis zu R = 5,7% verfeinert.

Die Struktur besteht aus planaren B₃S₃-Sechsringen und B₂S₂-Vierringen, die über S-Brücken zu nahezu ebenen, zweidimensional-unendlichen hochpolymeren Schichten verknüpft sind. Die Projektion zweier Elementarzellen senkrecht zur Schichtebene ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Innerhalb der Schichten verlaufen parallel zu b Zickzack-Ketten von Sechsringen; jeder Sechsring ist über einen (auf einem Inversionszentrum liegenden) Vierring mit einem Sechsring einer benachbarten Kette verbunden. Alle Boratome sind trigonal-planar koordiniert. Während der B₃S₃-Ring in Struktur und Bindung denen der trimeren Metathioborsäure (BSSH)₃ und ihrer Alkalimetallsalze^[3,5] entspricht, ist der 1,3,2,4-Dithiadiboretanring von besonderem Interesse, denn die viergliedrigen Ringgerüste in [BSN(C₂H₅)₂]₂^[6] sowie (BSSH)₂ und (BSSC₂H₅)₂^[7] konnten bisher strukturell und spektroskopisch nicht charakterisiert werden. Bemerkenswert sind die sehr kurzen transannularen B...B- (2,237 Å) und S...S-Abstände (2,878 Å) im gespannten Vierring; seine mittlere B—S-Bindungslänge (1,823 Å) unterscheidet sich nur wenig vom Mittelwert über alle B—S-Bindungen der Struktur (1,808 Å).

Die (B₂S₃)_n-Schichten haben untereinander nur van-der-Waals-Kontakte (S...S-Abstände ≥ 3,814(2) Å); der senkrechte Schichtabstand beträgt 3,55 Å. Insgesamt kann die Packung

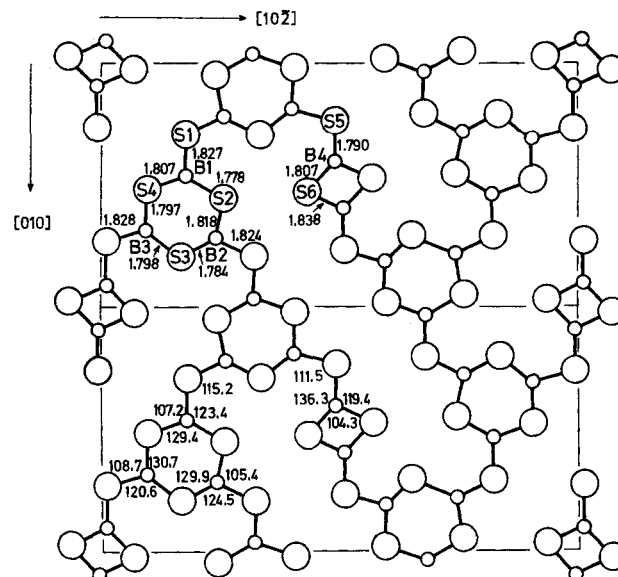


Abb. 1. Schichtstruktur von B₂S₃ mit Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°].

der S-Atome formal als verzerrte ..ABAB...Dichtestpackung beschrieben werden. Die starken Winkelverzerrungen in den trigonal-planaren BS₃-Gruppen (Abb. 1) sind im wesentlichen auf den Einfluß von S...S-Abstoßungskräften innerhalb der Schichten zurückzuführen (kürzeste S...S-Abstände innerhalb der BS₃-Gruppen: S1...S2 2,898, S1...S4 2,926, S4...S5 2,945(2) Å; zwischen S-Atomen innerhalb der Schicht, die nicht dem gleichen BS₃-Polyeder angehören: S2...S3 3,194, S3...S6 3,256(2) Å).

Die B₂S₃-Struktur hat keine Gemeinsamkeiten mit der dreidimensional verknüpften B₂O₃-Kristallstruktur^[8].

Eingegangen am 9. Februar 1977 [Z 672]

CAS-Registry-Nummern:

B₂S₃: 12007-33-9.

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. H. Diercks
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] a) P. Hagenmüller, F. Chopin, C. R. Acad. Sci. 255, 2259 (1962); b) P. Hagenmüller, F. Chopin, R. Castagna, ibid. C 262, 418 (1966); c) E.

G. Zhukov, Ya. Kh. Grinberg, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 1969, 1646; d) H.-Y. Chen, P. W. Gilles, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2309 (1970).

- [2] H.-Y. Chen, B. R. Conard, P. W. Gilles, *Inorg. Chem.* 9, 1776 (1970).
 [3] B. Krebs, H. Diercks, *X. Int. Congr. Crystallogr., Amsterdam, August 1975; Acta Crystallogr. A* 31, S66 (1975); z. T. unveröffentlichte Ergebnisse.
 [4] Die bisher nicht erkannte [2] Verzwillingung führt zu vollständiger Koinzidenz der hkl-Reflexe des einen Individuums mit $hk(-h-l)$ des anderen. Relation der korrekten (I) Zelle zu der von Chen et al. [2] angegebenen (II): $a(I) = a(II)$, $b(I) = c(II)$, $c(I) = b(II)/2 \sin \beta(II)$.
 [5] W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, J. Mandt, W. Schmelzer, B. Krebs, *Acta Crystallogr. B* 29, 2029 (1973); F. Chopin, G. Turrell, *J. Mol. Struct.* 3, 57 (1969).
 [6] J. A. Forstner, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* 5, 164 (1966).
 [7] E. Wiberg, W. Sturm, *Z. Naturforsch. 8b*, 530 (1953); *10b*, 114 (1955); *Angew. Chem.* 67, 483 (1955).
 [8] G. E. Gurr, P. W. Montgomery, C. D. Knutson, B. T. Gorres, *Acta Crystallogr. B* 26, 906 (1970).

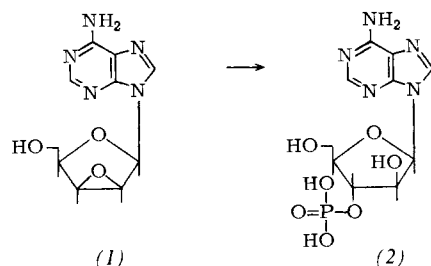
Einfache Synthese von Arabinoadenosin-3'-phosphat^[**]

Von Rudolf Mengel und Harald Wiedner^[*]

Für die Öffnung von Oxiran-Ringen mit Phosphat-Anionen gibt es in der Nucleosidchemie nur wenige Beispiele^[1]. Wir zeigten, daß sich Adenosin in sein Lyxo-epoxid (1) überführen läßt^[2] und daß dieses mit Mineralsäure oder Alkalimetallhalogenid in Gegenwart von Bortrifluorid-etherat geöffnet wird, wobei sich vorwiegend 3'-substituierte Halogennucleoside bilden^[3].

Wir haben jetzt die Öffnung des Oxiran-Ringes von (1) mit Phosphorsäure in Hexamethylphosphorsäure-triamid untersucht. Vierzehnständiges Erhitzen auf 100°C liefert Arabinoadenosin-3'-phosphat (2), das sich als Bariumsalz fällen läßt. Das Salz verhält sich bei der Elektrophorese^[4a] und Chromatographie^[4b] ähnlich wie Adenosin-5'-monophosphat und wird von alkalischer Phosphatase^[5a] zu Arabinoadenosin neben Spuren von Xyloadenosin gespalten^[4c]. Nach Umfällung des Salzes und Phosphatase-Behandlung ist kein Xyloadenosin mehr zu entdecken. Behandlung mit 5'-Nucleotidase^[5b] (18 h) verändert (2) nicht, 3'-Nucleotidase^[5c] spaltet die Verbindung in 18 h zu 90 %.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) enthält die folgenden Signale [90 MHz; in D₂O mit einem Tropfen Trifluoressigsäure (sie verschiebt das HOD-Signal, das die Signale der Zuckerprotonen teilweise überdeckt, zu tieferem Feld); mit Natrium-2,2-dimethyl-2-silapentansulfonat als internem Standard]: $\delta = 8.6$ (s, 1, H₈), 8.46 (s, 1, H₂), 6.5



(d, $J_{1,-2} = 5.2$ Hz, 1, H₁), 4.86 (m, 1, H₃), 4.74 (q, $J_{2,-3} = 4$ Hz, 1, H₂), 4.29 (quart, 1, H₄), 3.95 ppm („d“, 2H, H_{5a}, H_{5b}). Aus der chemischen Verschiebung für das H-Atom an C-3' (gegenüber Adenosin um 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben)

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Mengel, H. Wiedner
 Fachbereich Chemie der Universität
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Sie ist Teil der Dissertation von H. Wiedner (Universität Konstanz, 1976).

sowie aus der Kopplung zwischen ³¹P und 3'-H folgt, daß sich die Phosphatgruppe in 3'-Stellung befindet.

Das Arabinoadenosin-3'-phosphat (2) könnte als „Arabino“-Baustein für die Oligonucleotid-Synthese eingesetzt werden und als Ausgangsmaterial für die Synthese von Arabino-cAMP^[6] dienen. Die Verbindung (2) ist außerdem im Zusammenhang mit der Tatsache interessant, daß Arabinoadenosin auf DNA-Polymerase, Ribonucleotid-Reduktase, Adenyl-Cyclase, einige Viren und einige Tiertumoren hemmend wirkt.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 100 mg (0.4 mmol) Adenosinlyxoepoxid (1) und 200 mg (1.7 mmol) Phosphorsäure (kristallisiert, 98 %) in 2 ml Hexamethylphosphorsäure-triamid wird 14 h bei 100°C gerührt. Nach Neutralisation mit konz. Ammoniak wird der Großteil des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 100°C entfernt. Nach Zugabe von 6 ml 10proz. Bariumacetat-Lösung, 0.4 ml Triethylamin und 12 ml Ethanol bildet sich ein Niederschlag. Nach 12stündigem Stehen bei 4°C wird zentrifugiert, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen und dann siebenmal mit je 10 ml Wasser extrahiert. Die vereinigten wäßrigen Extrakte werden auf 10 ml eingeeengt, mit 10 ml Ethanol versetzt und 10 Stunden bei 4°C stehengelassen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert. Der Niederschlag wird auf eine DEAE-A-25-Sephadex-Säule (2.3 cm × 35 cm) gegeben. Man eluiert mit einem Gradienten von Triethylammonium-hydrogencarbonat (0.05 bis 0.2 M; 2 Liter); 25-ml-Fractionen werden gesammelt. Die Fractionen 33 bis 47 enthalten 0.153 mmol (2) (Ausbeute: 38 %). Sie werden eingeeengt und lyophilisiert.

Eingegangen am 17. Februar 1977 [Z 678]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 40110-98-3 / (2): 54621-41-9.

- [1] W. E. Harvey, J. J. Michalsky, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* 1951, 2271; K. Tadashi, A. Mituse, J. Motonobu, N. Tokuro, Japan. Patent Kokai 74, 18879 (Cl. 16E 461) 1974; *Chem. Abstr.* 80, 121290e (1974).
 [2] M. J. Robins, Y. Fouron, R. Mengel, *J. Org. Chem.* 39, 1564 (1974).
 [3] R. Mengel, H. Wiedner, *Chem. Ber.* 109, 1395 (1976).
 [4] a) Triethylammonium-hydrogencarbonat, pH=7.5, 1000 V; b) an PEI-Cellulose mit 1 N NH₄OAc/Ethanol (1:1); c) durch Elektrophorese in Boratpuffer (pH=9) bei 1000 V lassen sich Xyloadenosin und Arabinoadenosin trennen.
 [5] a) Boehringer (Mannheim); b) [E.C. 3.1.3.5], Sigma Comp.; c) [E.C. 3.1.3.6], Sigma Comp.
 [6] T. A. Khwaja, R. Harris, R. K. Robins, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4681 und dort zitierte Literatur. – Vgl. die analoge Synthese von 9-β-D-Arabinofuranosylcytosin-3',5'-cyclophosphat: R. A. Long, G. L. Szekeres, T. A. Khwaja, R. W. Sidwell, L. N. Simon, R. K. Robins, *J. Med. Chem.* 15, 1215 (1972).

Selenolester – eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen^[**][1]

Von Gerd Heppke, Jürgen Martens, Klaus Praefcke und Helmut Simon^[*]

Niedrigschmelzende Flüssigkristalle sind aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeit in elektrooptischen Anzeigesystemen von Interesse^[2]. Von den bisher untersuchten Verbin-

[*] Prof. Dr. K. Praefcke, Dr. J. Martens, Dr. H. Simon
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Priv.-Doz. Dr. G. Heppke
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Berlin

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität unterstützt. Wir danken Frau U. Schulze für experimentelle Mitarbeit. K. P. dankt Herrn Dr. D. Erdmann, E. Merck, Darmstadt, für Diskussionen und Chemikalien.