

Wir haben (1) durch Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektrum sowie durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Es ist die erste NCl_2 -Verbindung mit fünfwertigem Stickstoff.

Die Kristallstruktur (1817 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R = 4.26\%$)^[1] besteht aus nahezu unverzerrten SbCl_6^{\ominus} -Oktaedern und fast völlig planaren ONCl_2^{\oplus} -Ionen (maximale Abweichung von der Ebene 0.038 Å). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieeunabhängige Kationensorten, die sich nur innerhalb der Standardabweichungen voneinander unterscheiden (Tabelle 1).

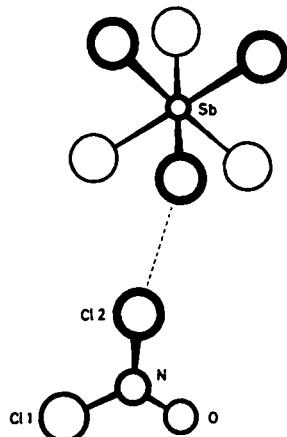


Abb. 1. Darstellung eines Ionenpaares $\text{NOCl}_2^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$ in Projektion parallel [100]. Die in der Elementarzelle enthaltenen symmetrieeunabhängigen Ionenpaares unterscheiden sich nur geringfügig. Gezeigt wird deshalb lediglich das Kation vom Typ II mit dem zugehörigen Anion.

Tabelle 1. Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] des ONCl_2^{\oplus} -Ions.

Abstände, Winkel	Typ I	Typ II
N—O	1.30 (2)	1.32 (2)
N—Cl1	1.61 (2)	1.64 (2)
N—Cl2	1.72 (2)	1.69 (2)
Cl1—Cl2	2.857 (7)	2.851 (7)
O—Cl1	2.570 (15)	2.605 (16)
O—Cl2	2.599 (16)	2.590 (16)
Cl1—N—Cl2	118 (1)	118 (1)
O—N—Cl1	124 (2)	124 (1)
O—N—Cl2	118 (1)	119 (1)

Der NO-Abstand in ONCl_2^{\oplus} liegt mit 1.31 Å etwa zwischen den Abständen einer NO-Doppelbindung (NO-Gas: 1.151 Å)^[2] und einer NO-Einfachbindung ($\text{H}_2\text{N—OH}$: 1.47 Å)^[3], was gegenüber OCCl_2 (CO-Abstand = 1.166 Å)^[4a] einer deutlichen Abschwächung des π -Bindungsanteils entspricht. Andererseits sind die NCl-Abstände mit im Mittel 1.665 Å auffällig kurz im Vergleich zu NCl_3 (1.75 Å)^[5] und N-Chlorsuccinimid (1.69 Å)^[6], so daß der NCl-Bindung ein π -Bindungsanteil zukommt. Bemerkenswert sind die unterschiedlich großen Bindungslängen N—Cl1 und N—Cl2 (1.63 bzw. 1.71 Å), die für das ONCl_2^{\oplus} -Ion C_s -Symmetrie bewirken. Sie haben ihre Ursache in einer Kation-Anion-Wechselwirkung, wie sie in Abbildung 1 angedeutet ist. Das Cl-Atom der langen NCl-Bindung kommt einem der Cl-Atome des SbCl_6^{\ominus} -Ions im Mittel bis auf 3.33 Å nahe – eine Distanz, die geringer ist als der van-der-Waals-Abstand (3.5–3.6 Å) und einem Ionenpaar entspricht. Der Effekt ist vergleichbar mit den intermolekularen Cl···Cl-Wechselwirkungen, wie sie in

den Kristallstrukturen von Cl_2 (3.34 Å)^[7], NCl_3 (3.37 und 3.42 Å)^[8] und Cl_3VNCI (3.25 Å)^[8] beobachtet werden.

Das Schwingungsspektrum von (1) ist in Einklang mit den kristallographischen Befunden (Tabelle 2). Für das SbCl_6^{\ominus} -Ion erscheinen die bei O_h -Symmetrie zu erwartenden Banden [Raman: 330 (A_{1g}), 278 (E_g), 171 cm^{-1} (F_{2g}); IR: 347 cm^{-1} (F_{1u})].

Tabelle 2. Raman-Spektrum des ONCl_2^{\oplus} -Ions.

ν [cm ⁻¹]	Int.	Zuordnung
1650 (IR)	m	ν_{NO}
747	m	$\nu_{\text{as}}\text{NCl}_2$
635	m	$\nu_{\text{s}}\text{NCl}_2$
420	w-m	δ_{ONCl}
220	vw	δ_{NCl_2}

Entsprechend des gegenüber der CO-Bindung in Phosgen ($\nu_{\text{CO}} = 1827 \text{ cm}^{-1}$)^[4b] abgeschwächten π -Bindungsanteils der NO-Bindung beobachten wir die NO-Valenzschwingung des ONCl_2^{\oplus} -Ions bei 1650 cm^{-1} , was den Verhältnissen des ONF_3 -Moleküls (1690 cm^{-1})^[9] nahekommt. Die wegen des π -Bindungsanteils der NCl-Bindung zu erwartende kurzwellige Verschiebung der NCl-Valenzschwingungen im Vergleich zu den CCl-Schwingungen von OCCl_2 ($\nu_{\text{as}} = 849$, $\nu_{\text{s}} = 569 \text{ cm}^{-1}$)^[4b] äußert sich nur bei der Schwingung des symmetrischen Typs, während die des asymmetrischen Typs als Folge der Kation-Anion-Wechselwirkung Brückencharakter besitzt und demgemäß mit 747 cm^{-1} deutlich langwelliger auftritt als im Phosgenmolekül.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 751]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63163-43-9.

- [1] Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 9.870(2)$, $b = 11.390(4)$, $c = 21.783(6)$, $\beta = 102.14(2)^\circ$, $Z = 8$. Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Enraf Nonius, Delft), Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator.
- [2] N. L. Nichols, C. D. Hause, R. H. Noble, J. Chem. Phys. 23, 57 (1955).
- [3] E. A. Meyers, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 8, 853 (1955).
- [4] a) B. Zaslow, M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 5, 833 (1952); b) J. Overend, J. C. Evans, Trans. Faraday Soc. 55, 1817 (1959).
- [5] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander, H. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 61 (1975).
- [6] R. N. Brown, Acta Crystallogr. 14, 711 (1961).
- [7] R. L. Collin, Acta Crystallogr. 5, 431 (1952).
- [8] J. Strähle, H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).
- [9] N. Bartlett, J. Passmore, E. J. Wells, Chem. Commun. 1966, 213.

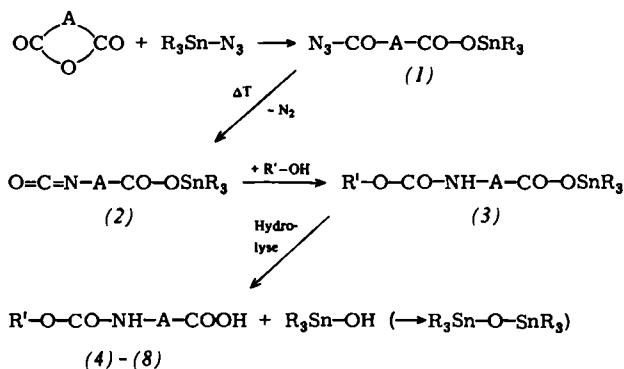
Synthese *N*-geschützter ω -Aminosäuren mit Hilfe von Stannylaziden

Von Hans R. Kricheldorf, Gerd Schwarz und Jürgen Kaschig^[*]

Carbonsäure-chloride, -anhydride und -thioanhydride lassen sich mit Stannylaziden zu Isocyanaten umsetzen. Stannylazide addieren sich aber auch an Isocyanate unter Bildung leicht zersetlicher *N*-Stannylcarbamoyl-azide. Diese Nebenreaktion wird vermieden, wenn man die Stannylazide z. B. mit äquimolaren Mengen an Dicarbonsäure-anhydriden zunächst bei 25–35°C acyliert und die resultierenden Acylazide (1) anschließend dem Curtius-Abbau unterwirft. Auf diese Weise bilden sich die ω -Isocyanatocarbonsäure-stannylester (2) nahezu quantitativ. Da Stannylester im Gegensatz zu Silylestern nicht alkoholyseempfindlich sind, lassen sich Alkohole

[*] Dr. H.-R. Kricheldorf, Dipl.-Chem. G. Schwarz, Dipl.-Chem. J. Kaschig
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg

hole ohne Nebenreaktionen an die Isocyanatgruppe von (2) addieren. Durch Hydrolyse der so erhaltenen *N*-Alkoxycarbo-



nyl- ω -aminoäure-stannylester (3) entstehen die meist gut kristallisierenden *N*-geschützten ω -Aminosäuren, z. B. (4) bis (8) (siehe Tabelle 1).

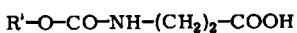
Diese Methode hat folgende Vorteile:

1. Die Synthese lässt sich im Eintopfverfahren durchführen.
2. ω -Aminosäuren werden nicht als Ausgangsstoffe benötigt.

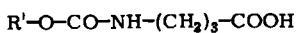
3. Die bei der Hydrolyse der Stannylester (3) anfallenden Distannoxane lassen sich mit Thionylchlorid leicht in Stannylchloride überführen, die mit Natriumazid Stannylazide ergeben^[1, 2].

4. Das vorzugsweise verwendete Tri-*n*-butylstannylazid ist nicht explosibel, nicht hydrolyseempfindlich, nicht besonders giftig, lagerungsbeständig und leicht auch in größeren Mengen zugänglich^[1, 2].

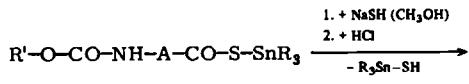
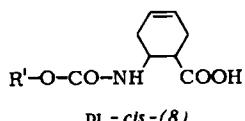
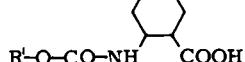
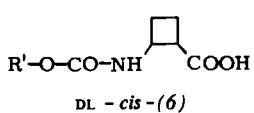
Analog zu den cyclischen Anhydriden wurden Bernstein- und Glutarsäure-thioanhydrid umgesetzt^[3]. Die intermediär entstehenden Thioaminosäure-S-stannylester (9) wurden mit Natriumhydrogensulfid-Lösung thiolisiert, um die Hydrolyse der CO—S-Bindung zu vermeiden. Die Ausbeute der so ge-



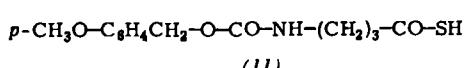
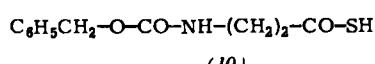
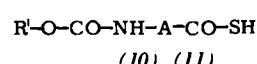
(4)



(5)



(9)



wonnenen Thioaminosäurederivate (10) und (11) (siehe Tabelle 1) war dennoch niedriger als die der analogen Aminosäurederivate (4a) bzw. (5b), was vor allem auf die Oxidationsempfindlichkeit und die geringe Kristallisationsneigung der Schwefelverbindungen zurückzuführen ist.

Tabelle 1. Eigenschaften *N*-geschützter ω -Aminosäuren vom Typ (4) bis (8) sowie (10) und (11), die mit Tri-*n*-butyl-stannylazid synthetisiert wurden.
(a), $R' = C_6H_5CH_2$ (R' —O—CO = Z); (b), $R' = p$ -CH₃—C₆H₄CH₂ (R' —O—CO = Z(OMe)); (c), $R' = p$ -NO₂—C₆H₄CH₂ (R' —O—CO = Z(NO₂)); (d), $R' = C(CH_3)_3$ (R' —O—CO = Boc); (e), $R' = CCl_3CH_2$ (R' —O—CO = Troc).

Verb.	Ausb. [a] [%]	Fp [b] [°C]	Literaturwerte Fp [°C]
(4a)	74	103–105	106 [4]
(4b)	76	90–92	—
(4c)	84	105–107	—
(4d)	80	71–73	73–74 [5]
(4e)	74	87–89	—
(5a)	86	64–66	66 [6]
(5b)	94	76–78	—
(5c)	88	144–146	—
(5d)	72	50–52	52–54 [7]
(5e)	65	46–48	—
(6b)	77	99–101	—
(6c)	67	135–137	—
(7a)	91	128–130	130–131 [8]
(7b)	83	132–134	—
(7c)	65	146–148	—
(7d)	65 [c]	176–179 [c]	—
(8b)	91	146–148	—
(8d)	76 [c]	166–168 [c]	—
(10)	26	41–45	—
	37	Öl	—
(11)	50	Öl	—

[a] Kristalline Rohprodukte.

[b] Umkristallisiert aus Ethylacetat + Petrolether; die C-, H-, N-Analysenwerte stimmen mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

[c] Dicyclohexylammonium-Salz.

Arbeitsvorschriften

D,L-cis-6-(*tert*-Butyloxycarbonylamino)-3-cyclohexen-1-carbonsäure (8d), Dicyclohexylammonium-Salz: 0.1 mol Tri-*n*-butylstannylazid und 0.1 mol *cis*-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid werden in 50 ml wasserfreiem Dioxan bei 30–35°C 20 min gerührt. Das IR-Spektrum zeigt danach zwei etwa gleich intensive Azidbanden bei 2090 und 2150 cm^{-1} . Das Reaktionsgemisch wird bis zu kräftig einsetzender N_2 -Entwicklung erhitzt und die exotherme Reaktion gegebenenfalls durch Kühlung unter Kontrolle gehalten. Nach Abflauen der Reaktion wird der Ansatz noch 40 min auf 80–90°C gehalten, mit 0.15 mol *tert*-Butanol und 0.5 g 1,4-Diaminobicyclooctan versetzt und über Nacht bei 50–60°C belassen. Die Vollständigkeit der Addition kann im IR-Spektrum anhand der Isocyanatbande bei 2275 cm^{-1} kontrolliert werden. Das Reaktionsgemisch wird nun mit 120 ml 1 N Natronlauge 30 min gerührt und mit 150 ml Dichlormethan verdünnt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 50 ml Dichlormethan nachextrahiert. Nach Verrühren der wässrigen Phase mit 20 g Citronensäure und 150 ml Ethylacetat wird die organische Phase abgetrennt und mit 200 ml Diethylether sowie mit 0.1 mol Dicyclohexylamin versetzt. Aus der bei 0°C gelagerten Lösung kristallisiert über Nacht das reine Produkt.

N-Benzylloxycarbonyl-thio- β -alanin (10): 0.1 mol Bernsteinsäure-thioanhydrid^[3] und 0.1 mol Tri-*n*-butylstannylazid werden in 500 ml wasserfreiem Dioxan 10 h auf 20–25°C, 30 h auf 40–45°C und 40 min auf 80–90°C erwärmt. 30 min nach Zusatz von 0.1 mol Benzylalkohol wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Methanol aufgenommen und mit wenig Phenolphthalein versetzt. Danach wird unter N_2 eine ca. 5 M NaSH-Lösung in Methanol bis zur bleibenden Rotfärbung zugetropft. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt, der Rückstand in 150 ml Ethylacetat gelöst und unter N_2 zweimal mit je 80 ml Wasser ausgeschüttelt. Die wässrigen Extrakte werden mit konz. Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Den Niederschlag nimmt man in 200 ml Ethylacetat auf und bringt ihn nach Einengen der Lösung durch Zugabe von Petrolether sowie Kühlung auf

–20 °C im Lauf von drei Tagen teilweise zur Kristallisation. Die nach Einengen der Mutterlauge bei 10^{-3} Torr verbleibende ölige Fraktion zeigt das gleiche IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie die kristalline Fraktion.

Eingegangen am 3. Juni 1977 [Z 757]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 2304-94-1 / (4b): 63216-38-6 / (4c): 63216-39-7 / (4d): 3303-84-2 / (4e): 63216-40-0 / (5a): 5105-78-2 / (5b): 63216-41-1 / (5c): 63216-42-2 / (5d): 57294-38-9 / (5e): 63216-43-3 / (6b): 63216-44-4 / (6c): 63216-45-5 / (7a): 63216-46-6 / (7b): 63216-47-7 / (7c): 63216-48-8 / (7d): 63216-50-2 / (8b): 63216-51-3 / (8d): 63216-53-5 / (10): 63216-54-6 / (11): 63216-55-7 / Tributyltinnylazid: 17846-68-3 /

11Butylstannylazide: 17846-68-3 ,

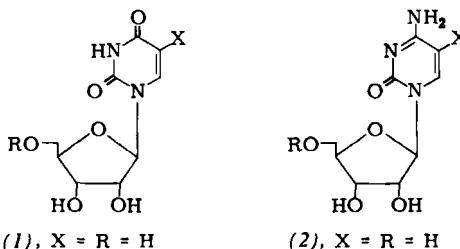
cis-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid: 935-79-5 /
Bernsteinsäurethioanhydrid: 3194-60-3.

- [1] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis* 1976, 329.
 - [2] J. Luijten, M. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 81, 202 (1962).
 - [3] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Makromol. Chem.* 158, 223 (1972).
 - [4] R. H. Sifford, V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.* 108, 753 (1935).
 - [5] P. H. Bentley, H. Gregory, A. H. Laird, J. S. Morley, *J. Chem. Soc.* 1964, 6130.
 - [6] M. Hont, V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.* 127, 43 (1939).
 - [7] E. Schnabel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702, 188 (1967).
 - [8] W. L. F. Armarego, P. A. Reece, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 2313 (1974).

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

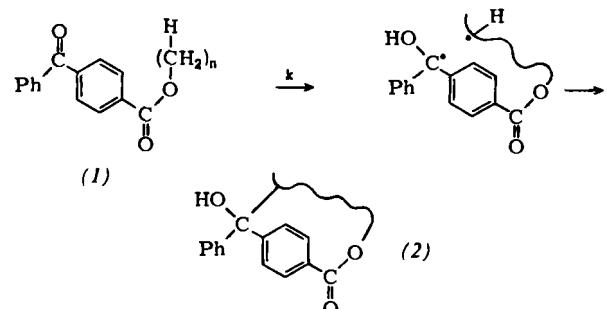
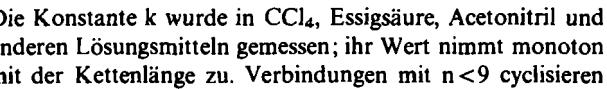
Mit Synthesen und Umwandlungen 5-substituierter Pyrimidin-nucleoside und -nucleotide befassen sich *T. K. Bradshaw* und *D. W. Hutchinson*. Dabei liegt das Hauptgewicht auf Derivaten von Uridin (1) und Cytidin (2). X in (1), R = H, kann z. B. Cl, Br, NO₂ oder CH₂OH sein, während mit (1), R = PO₃H oder (PO₃H)₂H, auch 5-Hydroxyderivate zu erhalten sind.



Von (2), R = H, kennt man ebenfalls Halogenderivate; 5-Hydroxymethylverbindungen bilden sich nicht. Bei allen Synthesen hängt das Resultat stark vom Substitutionsmuster ab. Für die Substitution an C-5 und für Austauschreaktionen werden Mechanismen vorgeschlagen. Biochemisch interessant ist in diesem Zusammenhang die Wirkungsweise der Thymidylat-Synthetase. [5-Substituted Pyrimidine Nucleosides and Nucleotides. Chem. Soc. Rev. 6, 43-62 (1977); 110 Zitate] [Rd 956 -F]

[Rd 956 -F]

Die Bestimmung der Konformation gelöster Kohlenwasserstoffketten mit photochemischen Sonden bespricht M. A. Winnik zusammenfassend. Das Konformationsgleichgewicht stellt sich bei solchen Ketten in etwa 10 ns ein. Die Phosphoreszenzlebensdauer von Benzophenonderivaten wie (1) beträgt etwa 10–100 μ s. Chemische Reaktionen, die den angeregten Zustand quenchen, z. B. die Cyclisierung zu (2), verkürzen diese Zeit.



nicht. Den Berechnungen wurde ein Diamantgittermodell für die Kohlenwasserstoffkette zugrunde gelegt. [Photochemical Probes of Hydrocarbon Chain Conformation in Solution. Acc. Chem. Res. 10, 173-179 (1977); 35 Zitate]

[Rd 960 - L]

Über die Selektivität bei der Bindung von Übergangsmetallchelaten an Nucleinsäurebestandteile berichten L. G. Marzilli und T. J. Kistenmacher. Es ist z. B. bekannt, daß Ionen wie Cu^{2+} die DNA-Doppelhelix destabilisieren, weil sie durch ihre Bindung an die Basen die Basenpaarung aufheben; Ionen wie Mg^{2+} erhöhen dagegen die Stabilität der Doppelhelix, denn sie vermindern durch ihre Bindung an die Phosphatketten die Abstoßung zwischen den negativ geladenen Gruppen. Welche Faktoren bestimmen nun die Selektivität, d. h. wovon hängt es ab, welche Bindungszentren von einem gegebenen Metallchelat bevorzugt werden? Durch systematische Variation der Geometrie des Metalls (vor allem $Cu(II)$ und $Co(III)$) sowie der Größe des Chelatliganden (z. B. Ethylendiamin, 2,4-Pentandionat, Glycylglycinat) und seiner Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken konnten einige Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Bemerkenswert sind die starken Wasserstoffbrücken zu exocyclischen Gruppen am Purin- und Pyrimidinring. Neben diesen bindenden Wechselwirkungen haben abstoßende Wechselwirkungen Einfluß auf die Stabilität der Komplexe. [Stereoselectivity in the Binding of Transition-Metal Chelate Complexes to Nucleic Acid Constituents: Bonding and Nonbonding Effects. Acc. Chem. Res. 10, 146–152 (1977); 29 Zitate]

[Rd 959 -L]