

tiomerenpaare (*a*, *b* und *c*, *d*) durch die Absolutkonfiguration am chiralen Spirozentrum C-5 determiniert ist. Unter der Voraussetzung^[1b], daß aus sterischen Gründen die *E*-Isomere von (2) und (3) die stärkere Wechselwirkung mit (*R*)-(4) eingehen, gilt folgende Peakzuordnung: *a*=2*S*,5*S*, *b*=2*R*,5*R*, *c*=2*R*,5*S* und *d*=2*S*,5*R*. Das Aufspaltungsmuster von (2) und (3) an (*R*)-(4) stimmt überein (Abb. 1, unten). Eine früher^[4] für homologe Oxirane abgeleitete Regel zur Korrelation der Absolutkonfiguration mit dem Retentionsverhalten an einem optisch aktiven Metallkomplex gilt demnach auch für Spiroketale und kann zur Konfigurationsbestimmung an C-2 herangezogen werden.

Unseres Wissens ist dies die erste gaschromatographische Enantiomerentrennung eines chiralen Pheromons. Die Komplextierungsgaschromatographie ist anderen Verfahren^[6] überlegen, da Substanzvorreinigung und Derivatisierung entfallen und der Substanzbedarf sehr gering ist.

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [Z 472]

- [1] a) W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, *Naturwissenschaften* 64, 590 (1977); b) L. R. Smith, H. J. Williams, R. M. Silverstein, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3231; c) K. Mori, M. Sasaki, S. Tamada, T. Suguro, S. Masuda, *Tetrahedron* 35, 1601 (1979).
 [2] a) R. Rossi, *Synthesis* 1978, 413, zit. Lit.; b) J. P. Vité, J. A. A. Renwick, *Z. Angew. Entomol.* 82, 112 (1976).
 [3] Varian MAT 111, GC-MS-Kopplung, *m/e* (M^+): 128 (1), 142 (2), 156 (3).
 [4] V. Schurig, B. Koppenhoefer, W. Bürkle, *Angew. Chem.* 90, 993 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 937 (1978).
 [5] Als Trifluoressigsäure-Derivat bestimmt an Chirasil-Val: H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem.* 90, 396 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 363 (1978).
 [6] Die Anwendung chiraler NMR-Verschiebungsreagentien [7a] ist bei Pheromonen durch Reinheitskriterien, Substanzbedarf und Spektrenkomplexität eingeschränkt. Die gaschromatographische Diastereomerenmethode [7b] setzt die Anwesenheit racemisierungsfrei derivatisierbarer funktioneller Gruppen voraus.
 [7] a) T. E. Stewart, E. L. Plummer, L. L. McCandless, J. R. West, R. M. Silverstein, *J. Chem. Ecol.* 3, 27 (1977); b) K. Kruse, W. Francke, W. A. König, *J. Chromatogr.* 170, 423 (1979).

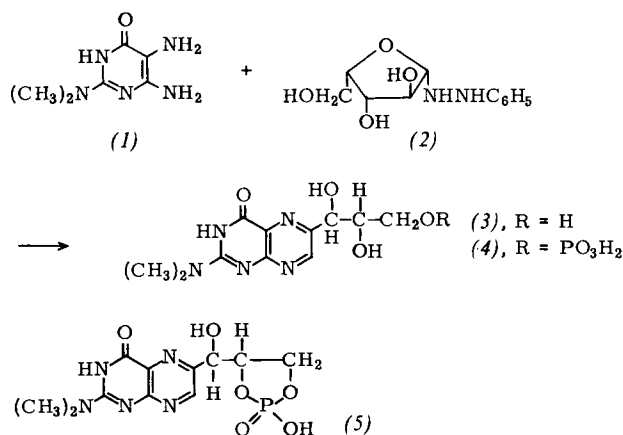
Euglenapterin – ein neues, ungewöhnliches natürliches Pteridin-Derivat aus *Euglena gracilis*

Von Manfred Böhme, Wolfgang Pfeleiderer, Erich F. Elstner und Wilhelm J. Richter^[*]

Die Phytoflagellate *Euglena gracilis* weist Eigenschaften sowohl des tierischen als auch des pflanzlichen Stoffwechsels auf. Bei Untersuchungen der Inhaltsstoffe^[1] dieses Organismus wurden nach MnO_2 -Behandlung des nativen Materials in essigsäurem Milieu drei gelblich fluoreszierende Komponenten entdeckt, die als mögliche unkonjugierte Pteridine angesehen wurden^[1]. Da sich jedoch keines dieser Produkte chromatographisch und spektral als eines der natürlichen Pterine identifizieren ließ, haben wir diese Naturstoffe erneut untersucht. Zunächst wurde die im Chromatographie-System *n*-Propanol/1proz. Ammoniak (2/1) auf Cellulose am weitesten wandernde Komponente ($R_f=0.48$) chromatographisch angereichert und dann durch HPLC an RP-8-Trägermaterial gereinigt.

Das Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) des isolierten Materials zeigte ein M^{\oplus}/MH^{\oplus} -Doppelsignal (*m/e*

=281/282) entsprechend der Summenformel $C_{11}H_{15}N_5O_4$, die durch das hochaufgelöste Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) des Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivates gesichert wurde (M^{\oplus} bei *m/e*=569, $C_{23}H_{47}N_5O_4Si_4$; erhalten durch Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)acetamid in Pyridin bei 60 °C). Aus der Anwesenheit von vier silylierbaren (aciden) H-Atomen, den charakteristischen massenspektrometrischen Fragmenten sowie den im Vergleich zu den Pteridinen etwas bathochrom verschobenen UV-Spektren der verschiedenen Molekülformen ließ sich die mögliche Struktur eines 2-Dimethylamino-6-trihydroxypropyl-4-oxo-3,4-dihydropteridins herleiten. Gesichert werden konnte diese Konstitution unter gleichzeitiger Festlegung der Stereochemie der Trihydroxypropyl-Seitenkette durch chemische Synthese aller vier Stereoisomere aus 5,6-Diamino-2-dimethylamino-4-oxo-3,4-dihydropyrimidin (1) und den Phenylhydrazonen von D- und L-Arabinose sowie D- und L-Xylose (2) nach üblichen Methoden der Pterin-Chemie^[2].



Aus dem Vergleich der CD-Spektren der vier Syntheseprodukte mit dem des natürlichen Materials ist ersichtlich, daß die Seitenkette die *L*-threo-Konfiguration (3) hat und demzufolge eine strukturelle Analogie zum Ciliapterin, das aus *Tetrahymena pyriformis* isoliert wurde^[3], besteht.

Mit der Kenntnis der Konstitution von Euglenapterin (3) ließen sich auch die Strukturen der beiden übrigen gelblich fluoreszierenden Inhaltsstoffe, die bereits als Phosphate^[1] erkannt worden waren, als 3'-Phosphat (4) (FD-MS: MH^{\oplus} bei *m/e*=362; EI-MS nach Trimethylsilylierung: M^{\oplus} des zu erwartenden Pentakis(trimethylsilyl)-Derivates bei *m/e*=721 sowie charakteristische Fragmentbildung) und 2',3'-Cyclophosphat (5) (FD-MS: MH^{\oplus} bei *m/e*=344, MNa^{\oplus} bei *m/e*=366; EI-MS nach Trimethylsilylierung: M^{\oplus} des Tris(trimethylsilyl)-Derivates bei *m/e*=559) zuordnen. Phosphorylierung von (3) mit $POCl_3$ in Trimethylphosphat nach der Yoshikawa-Methode^[4], die bevorzugt an der primären OH-Funktion angreift, führt in guter Ausbeute je nach Aufarbeitungsbedingungen zu (4) oder (5). Beide Substanzen (als Bariumsalze isoliert) sind chromatographisch und spektrophotometrisch mit den Naturprodukten identisch.

Euglenapterin ist somit das erste Beispiel eines neuartigen natürlichen Pterin-Typs^[5]. Inwieweit die strukturelle Modifizierung der 2-Amino-Gruppe des Pterin-Systems auch von allgemeiner biologischer und physiologischer Relevanz ist, läßt sich noch nicht erkennen.

Eingegangen am 14. Januar 1980 [Z 474]

[*] Prof. Dr. W. Pfeleiderer, Dipl.-Chem. M. Böhme
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Prof. Dr. E. F. Elstner
 Institut für Botanik und Mikrobiologie der Technischen Universität
 München

Dr. W. J. Richter
 Zentrale Funktion Forschung, Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

[1] E. F. Elstner, A. Heupel, *Arch. Biochem. Biophys.* 173, 614 (1976).

[2] M. Visconti, R. Provenzale, S. Ohlgart, J. Mallevalle, *Helv. Chim. Acta* 53, 1202 (1970).

[3] G. W. Kidder, V. C. Dewey, *J. Biol. Chem.* 243, 826 (1968).

- [4] M. Yoshikawa, T. Kato, T. Takenishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 3505 (1969).
 [5] W. Pfeleiderer, Angew. Chem. 75, 993 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 114 (1964).

(1,2,5,6- η -1,5-Cyclooctadien)-(1,2,7- η -7-methylbenzyl)(7,8- η -styrol)rhodium(I) – antarafaciale Fluktuation des Benzylliganden und temperaturabhängige Koordination des Styrols

Von Hans-Otto Stühler^[*]

Professor Helmut Behrens zum 65. Geburtstag gewidmet

Fluktuierende η^3 -Benzyl liganden repräsentieren eine ungewöhnliche Koordinationsart in Übergangsmetallkomplexen. Seit der Entdeckung dieses Bindungstyps in (η^3 -Benzyl)(η^5 -cyclopentadienyl)dicarbonylmolybdän^[1] haben NMR-spektroskopische Untersuchungen beispielsweise der Komplexe (1) und (2) gezeigt, daß die Fluktuation des Benzyl liganden durch alle vier Positionen (Seiten- und Eckenkombinationen) α - δ führt (Abb. 1)^[2,3], was supra- und antarafaciale Umlagerungen erfordert.

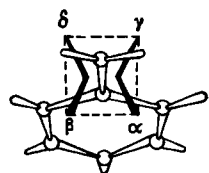
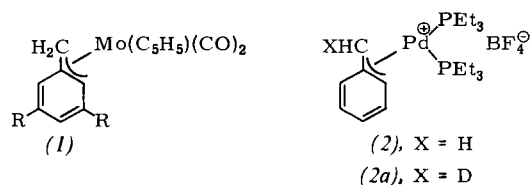


Abb. 1. Positionen möglicher Koordination am η^3 -Benzyl liganden.

Auf der NMR-Zeitskala führt dies zur Äquivalenz sowohl beider Benzylprotonen als auch der *ortho*-Protonen des Benzyl liganden. Bei tiefer Temperatur kann das Metallatom in einer der vier Positionen fixiert sein. An (2a) wurde gezeigt^[3], daß die Fluktuation des Benzyl liganden im Sinne der bekannten η^3, η^1, η^3 -Allylumlagerung^[4] zu verstehen ist.

Wir synthetisierten und untersuchten jetzt die Rhodiumverbindung (3) (siehe Arbeitsvorschrift). Die ^1H -NMR-spektroskopischen Befunde weisen darauf hin, daß in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen (3a), (3b) und (3c) existiert und der Benzyl ligand oberhalb -40°C fluktuert (Abb. 2).

Im ^1H -NMR-Spektrum ($[\text{D}_{10}]$ -Diethylether) treten bei Raumtemperatur die Signale des freien Styrols auf. Beim Abkühlen werden die Signale der vinylischen Protonen stark hochfeldverschoben, bis sie sich bei -50°C mit den Signalen der olefinischen Protonen des koordinierten Cyclooctadiens bei $\delta \approx 3.90$ überlagern, d. h. mit sinkender Temperatur nimmt die Koordination des Styrols über die exocyclische Doppelbindung zu. Der η^3 -gebundene Teil des Benzyl liganden ergibt bei Raumtemperatur drei Signale: ein scharfes Dublett einer *syn*-Methylgruppe^[5] bei $\delta = 1.50$, das Quartett

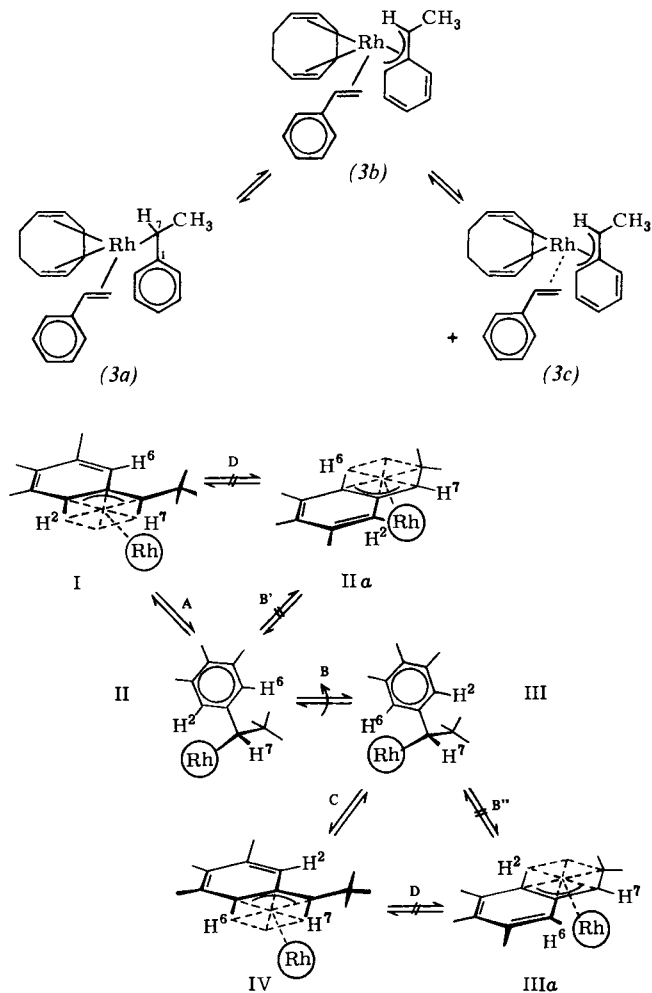


Abb. 2. Mechanismus der Fluktuation des η^3 -7-Methylbenzyl liganden.

eines *anti*-Protons bei $\delta = 2.20$ sowie ein breites Signal ($\delta = 5.80$) der beiden *ortho*-Protonen. Beim Erwärmen auf $+50^\circ\text{C}$ wird dieses Signal schärfer; beim Abkühlen verbreitert es sich und verschwindet bei -30°C nahezu im Untergrund. Zugleich wird es nach tiefem Feld verschoben; die Signale der Methylgruppe und des *anti*-Protons H^7 verschieben sich entsprechend nach hohem Feld. Beide Signale bleiben aber von $+50$ bis -70°C scharf; trotz der raschen Umlagerung des Benzyl liganden, die zur Äquivalenz beider *ortho*-Protonen führt, ändert sich die sterische Umgebung am Benzylkohlenstoffatom nicht. Dies erfordert im Übergangszustand^[3] die kurzlebige σ -Alkylverbindung II, aus der sich nach Rotation um die $\text{C}^1\text{—C}^7$ -Achse um 180° (zu III) IV bildet (Reaktionsfolge A, B, C in Abb. 2). Insgesamt resultiert eine antarafaciale Umlagerung, d. h. die beiden *ortho*-Protonen H^2 und H^6 tauschen relativ zum Substituenten an C^7 ihre Plätze.

Eine antarafaciale Umlagerung durch Drehung der η^3 -Benzylgruppe um 180° ergäbe dagegen die enantiomorphe Form zu I, würde aber keinen Austausch der *ortho*-Protonen H^2 und H^6 bewirken. Durch suprafaciale Verschiebungen^[6] (Reaktionswege A, B'; C, B''; D = [1,5]-Verschiebung) erhielt man die *anti*-Isomere IIa und IIIa, die aber nicht beobachtet werden. Die sterischen Gründe hierfür dürften die gleichen sein, die bei den Komplexen (Dien)Rh(subst. Allyl) zur ausschließlichen Bildung der *syn*-Isomere führten^[5].

Bei tiefer Temperatur hört die Fluktuation des Benzyl liganden auf. Bei -40°C findet man zwei breite Signale der nicht äquivalenten *ortho*-Protonen bei $\delta = 7.0$ und 6.2 ; ersteres verschwindet bereits bei -50°C unter den Signalen

[*] Dr. H.-O. Stühler
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12