

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 Spiroketalen und kann zur Konfigurationsbestimmung an C-2 herangezogen werden.

Unseres Wissens ist dies die erste gaschromatographische Enantiomerentrennung eines chiralen Pheromons. Die Komplexierungsgaschromatographie ist anderen Verfahren^[6] überlegen, da Substanzvorrang 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-Verschiebung reagentien [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. Mc Candless, 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).

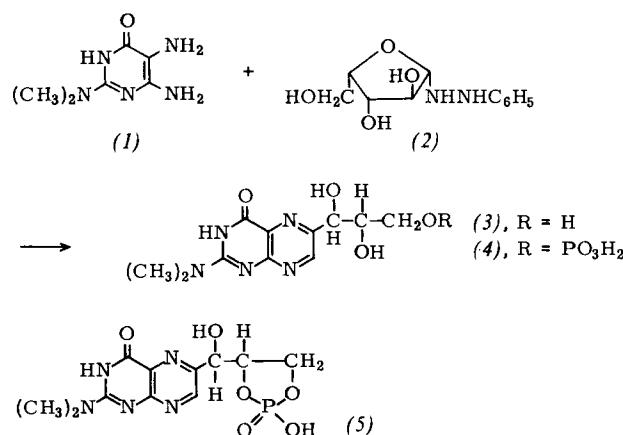
Euglenapterin – ein neues, ungewöhnliches natürliches Pteridin-Derivat aus *Euglena gracilis*

Von Manfred Böhme, Wolfgang Pfleiderer, 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 essigsaurer Milieum 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 $M^{+\bullet}/MH^{+\bullet}$ -Doppelsignal (*m/e*

=281/282) entsprechend der Summenformel $C_{11}H_{15}N_5O_4$, die durch das hochauflöste Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) des Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivates gesichert wurde ($M^{+\bullet}$ 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 dem 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 Phenylhydrazen 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: $MH^{+\bullet}$ bei *m/e*=362; EI-MS nach Trimethylsilylierung: $M^{+\bullet}$ des zu erwartenden Pentakis(trimethylsilyl)-Derivates bei *m/e*=721 sowie charakteristische Fragmentbildung) und 2',3'-Cyclophosphat (5) (FD-MS: $MH^{+\bullet}$ bei *m/e*=344, $MNa^{+\bullet}$ bei *m/e*=366; EI-MS nach Trimethylsilylierung: $M^{+\bullet}$ 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. Pfleiderer, 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. Ohigart, J. Mallevialle, 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. Pfeiderer, 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 -Benzylliganden repräsentieren eine ungewöhnliche Koordinationsart in Übergangsmetallkomplexen. Seit der Entdeckung dieses Bindungstyps in $(\eta^3\text{-Benzyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{dicarbonylmolybdenum}^{[1]}$ haben NMR-spektroskopische Untersuchungen beispielsweise der Komplexe (1) und (2) gezeigt, daß die Fluktuation des Benzylliganden durch alle vier Positionen (Seiten- und Eckenkombinationen) α – δ führt (Abb. 1)^[2,3], was supra- und antarafaciale Umlagerungen erfordert.

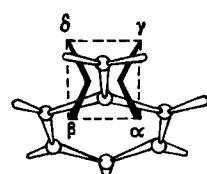
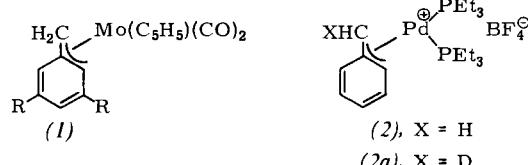


Abb. 1. Positionen möglicher Koordination am η^3 -Benzylliganden.

Auf der NMR-Zeitskala führt dies zur Äquivalenz sowohl beider Benzylprotonen als auch der *ortho*-Protonen des Benzylliganden. Bei tiefer Temperatur kann das Metallatom in einer der vier Positionen fixiert sein. An (2a) wurde gezeigt^[3], daß die Fluktuation des Benzylliganden 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 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde weisen darauf hin, daß in Lösung ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen (3a), (3b) und (3c) existiert und der Benzylligand oberhalb -40°C fluktuiert (Abb. 2).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_{10}]\text{-Diethylether}$) 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 Cyclooctadien 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 Benzylliganden ergibt bei Raumtemperatur drei Signale: ein scharfes Dublett einer *syn*-Methylgruppe^[5] bei $\delta = 1.50$, das Quartett

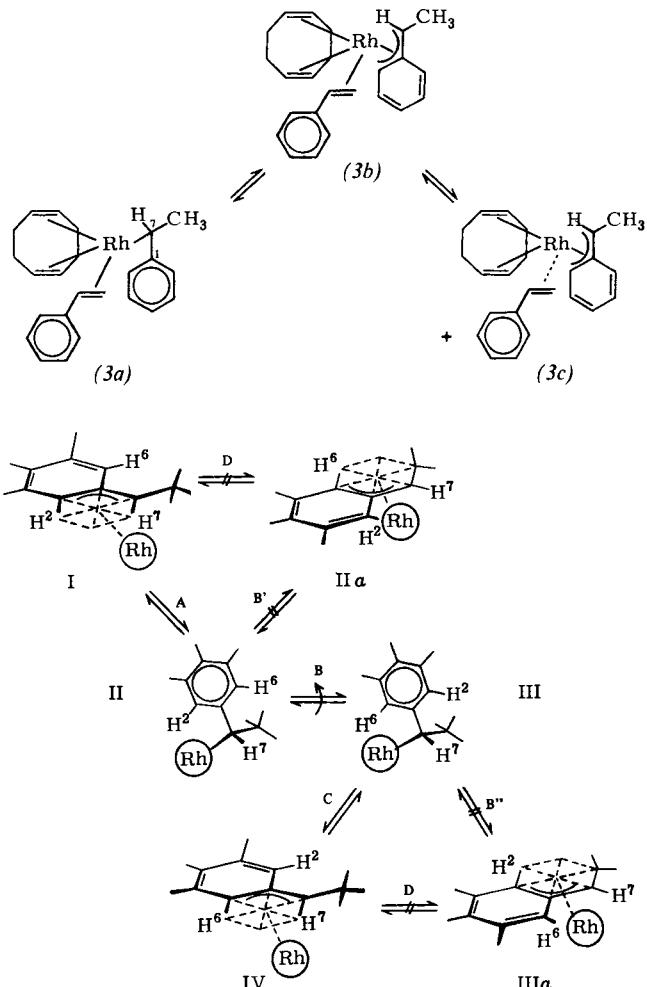


Abb. 2. Mechanismus der Fluktuation des $\eta^3\text{-7-Methylbenzyl}$ -liganden.

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 Benzylliganden, die zur Äquivalenz beider *ortho*-Protonen führt, ändert sich die sterische Umgebung am Benzylkohlenstoffatom nicht. Dies erfordert im Übergangszustand^[3] die kurzebiges 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) erhielte 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 führen^[5].

Bei tiefer Temperatur hört die Fluktuation des Benzylliganden auf. Bei -40°C findet man zwei breite Signale der nicht äquivalenten *ortho*-Protonen bei $\delta = 7.0$ und 6.2 ; letzteres 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