

(2) läßt sich in den Bestrahlungs-Lösungen von (1) nachweisen.

Die hier beobachtete photochemische CO-Eliminierung zeigen auch Cytidin, Uridin und Thymidin sowie die Pyrimidin-Bestandteile von Polyuridyldsäure und DNA, nicht dagegen die Purin-Bestandteile von Nucleinsäuren (untersucht wurden Adenin, Guanin, Adenosin, Guanosin).

In der Erdatmosphäre befinden sich ca. 400 Millionen to CO, die mit einer Halbwertszeit von ca. 3 Monaten abgebaut werden (CO-Kreislauf der Erdatmosphäre^[5]). Die CO-Emission in die Atmosphäre beträgt pro Jahr 1.3–1.5 Milliarden to, von denen ca. 300 Millionen to aus biologischen Prozessen stammen.

Die Bildung von CO durch höhere Pflanzen, Pilze, Algen und Mikroorganismen und ihre Licht-Abhängigkeit ist wiederholt nachgewiesen worden^[6]; die entsprechenden Reaktionen sind jedoch weitgehend unbekannt. Möglicherweise trägt die hier beschriebene photochemische CO-Eliminierung aus Nucleinsäuren zu dieser CO-Produktion bei.

Experimentelles

Ca. 10^{-3} M Lösungen der Edukte in Wasser wurden mit Hg-Niederdruckbrennern VG-NN-15/22 oder Hg-Mitteldruckbrennern TQ 718 (Original Hanau, Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau) unter Durchleiten von gefilterter Luft bestrahlt. Wellenlängen < 210 nm wurden durch Filter-Lösungen eliminiert.

Die Identifizierung der Verbindungen (1)–(3), (7) und (9)–(17) in den Bestrahlungsgemischen gelang durch gaschromatographischen und dünnschichtchromatographischen Vergleich mit authentischem Material sowie durch Anwendung der Präzisions-Massenspektrometrie. Die 6-Hydroxy-dihydropyrimidin-Derivate (4) und (5) wurden durch H₂O-Abspaltung zu (1) bzw. (2) nachgewiesen. (6) läßt sich nicht direkt nachweisen. Seine intermediäre Bildung geht jedoch aus den Folgeprodukten (9) und (11) hervor. Barbitursäure (8) wird photochemisch so schnell zu Alloxan (10) oxidiert, daß sie in den Bestrahlungsgemischen nicht gefunden werden kann. Für CO wurden CO-Nachweiströhrchen (Drägerwerk AG, Gasanalysetechnik, Lübeck) verwendet.

Eingegangen am 20. Juni 1980 [Z 586]

- [1] a) E. Fahr, *Angew. Chem.* 81, 581 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 578 (1969); b) S. Y. Wang: *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*. Academic Press, New York 1976.
 [2] R. Beukers, J. Ijlst, W. Berends, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 78, 879 (1959); I. H. Brown, H. E. Johns, *Photochem. Photobiol.* 8, 273 (1968); J. H. Fendler, G. Bogan, *ibid.* 20, 323 (1974); C. L. Greenstock, I. H. Brown, J. W. Hunt, H. E. Johns, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 27, 431 (1967).
 [3] a) R. Alcantara, S. Y. Wang, *Photochem. Photobiol.* 4, 473 (1965); b) *ibid.* 4, 465 (1965); c) S. Y. Wang, R. Alcantara, *ibid.* 4, 477 (1965).
 [4] S. Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6199 (1958); *Nature* 184, B. A. 59 (1959).
 [5] K. H. Liebl, W. Seiler in H. G. Schlegel, J. Gottschalk, N. Pfennig: *Proc. Symp. Microbial Production and Utilization of Gases*. Verlag E. Goetze, Göttingen 1976, S. 215 ff.
 [6] K. Bauer, R. Conrad, W. Seiler, *Biochim. Biophys. Acta* 589, 46 (1980), zit. Lit.; K. Bauer, W. Seiler, H. Giehl, *Z. Pflanzenphysiol.* 94, 219 (1979), zit. Lit.

(Trifluormethyl)fluorogermanate

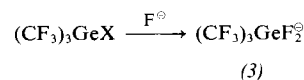
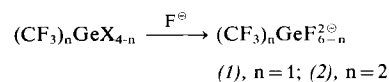
Von David J. Brauer, Hans Bürger und Reint Eujen^[*]

Seit seiner erstmaligen Synthese ist bekannt, daß CF₃GeF₃ mit wäbrigem KF im Überschuß K₂[CF₃GeF₅] bildet^[1]. Wir

[*] Prof. Dr. H. Bürger, Dr. R. Eujen, Dr. D. J. Brauer
 FB 9 – Anorganische Chemie, Gesamthochschule-Universität
 Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

finden, daß auch andere Trifluormethylgermaniumhalogenide (CF₃)_nGeX_{4-n}, n = 1–4, X = F, Cl, Br, I^[2,3], gegen H₂O bemerkenswert beständig sind und erst durch OH[–] unter HCF₃-Bildung zersetzt werden, doch nimmt mit zunehmendem CF₃-Gehalt n ihre Mischbarkeit mit H₂O ab. Durch organische Lösungsmittel, z. B. Ether, werden sie aus der wäßrigen Phase unzersetzt extrahiert.

In wäßriger Lösung ist das Halogenid X[–] (X = Cl, Br, I) durch Ag⁺ quantitativ als AgX fällbar, ohne daß dabei das CF₃Ge-Gerüst angegriffen wird. Die Addition von F[–] durch Zugabe von NaF oder NH₄F führt zu gut löslichen (Trifluormethyl)fluorogermanaten:



In Gegenwart von überschüssigem F[–] ist der intermolekulare F-Austausch so langsam, daß in den ¹⁹F-NMR-Spektren die Kopplungen zwischen CF₃- und GeF-Gruppen beobachtbar werden (Tabelle 1). Aus dem Kopplungsmuster der im Gegensatz zu denen der isoelektronischen Fluorophosphate^[4] leicht analysierbaren Spektren ergeben sich als Strukturen in Lösung (1) und (2a) mit KZ = 6 und (3) mit KZ = 5 bei oktaedrischer bzw. trigonal-bipyramidaler Liganandenanordnung.

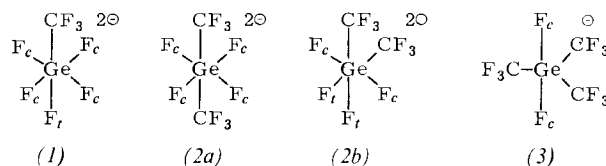


Tabelle 1. ¹⁹F-NMR-Spektren der (Trifluormethyl)fluorogermanate [a].

	δ(CF ₃)	δ(F _c)	δ(F _t)	³ J(F _c F _t)	³ J(F _c F _c)	² J(F _c F _t)
(1)	–14.05	45.4	42.1	14.6	<0.3	23.7
(2a)	–14.13	47.1	—	14.5	—	—
(3)	–15.10	60.5	—	9.5	—	—

[a] Chemische Verschiebungen rel. CF₃COONH₄ int.; Kopplungskonstanten in Hz.

Das Dianion (2) liegt in Lösung zu mehr als 90% als *trans*-Isomer (2a) vor. Der NMR-Nachweis der Anwesenheit des *cis*-Isomers (2b) ist wegen der Kompliziertheit des A₂BB'X₃X₃-Spektrums nicht sicher, jedoch gelingt es aufgrund der besseren Kristallisationseigenschaften, das mäßig lösliche Kaliumsalz von (2b) aus dem Gemisch zu isolieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Zur Unterdrückung des F-Austausches in (3) muß die Lösung an NH₄F gesättigt sein; nur dann beobachtet man im ¹⁹F-NMR-Spektrum Triplett und Dezett im Verhältnis 9:2 mit chemischen Verschiebungen, die von denen der hexakoordinierten Spezies (1) und (2a) deutlich abweichen.

(CF₃)₄Ge löst sich in gesättigter NH₄F-Lösung unter langsamer Zersetzung überwiegend zu (3). Das NMR-Signal δ(CF₃) = –18.4 zeigt jedoch wegen des F-Austausches keine strukturierte Feinaufspaltung.

Aus der Röntgen-Strukturanalyse von K₂[*cis*-(CF₃)₂GeF₄]^[5] geht hervor, daß das verzerrt oktaedrische Anion (2b) (Abb. 1) sowie die beiden Kationen kristallographisch C₂-Symmetrie besitzen. Die wenig unterschiedlichen GeF-Abstände sind länger als in K₂GeF₆ (1.77 Å^[6]) und ebenso sind die GeC-Abstände bzw. FCF-Winkel 0.052(5) Å

länger bzw. $4.5(3)^\circ$ kleiner als entsprechende r_n -Werte in $\text{Ge}(\text{CF}_3)_4$ ^[7]. Jedes K-Atom hat zehn nächste F-Atome als Nachbarn, und zwar vier bzw. sechs $\text{F}(\text{Ge})$ -Atome mit 2.644(2) bis 2.798(2) Å sowie sechs bzw. vier $\text{F}(\text{C})$ -Atome mit 2.973(3) bis 3.269(4) Å.

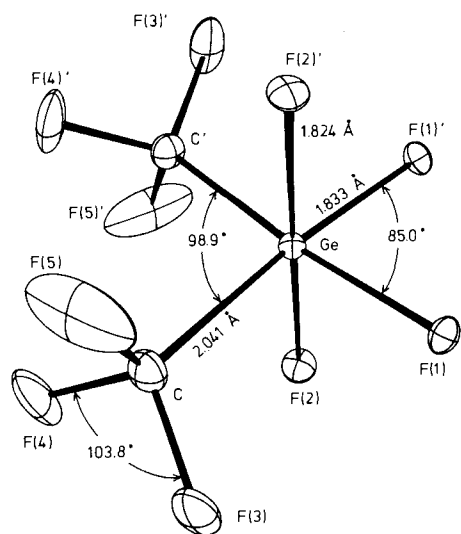


Abb. 1. Struktur von (2b) im Kristall $\text{K}_2[\text{criss}-(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]$.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 235 mg (5.6 mmol) NaF in 2 ml H_2O werden 650 mg (1.4 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{GeI}_2$ gegeben. Unter kräftigem Schütteln mischen sich die Flüssigkeiten langsam. Nach Entfernen des H_2O im Vakuum wird mit Ethanol I⁺ ausgewaschen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Ausbeute 380 mg (82%) $\text{Na}_2[(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]$.

Eingegangen am 24. Januar 1980 [Z 590]

- [1] H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc. 84, 898 (1962).
 [2] J. A. Morrison, L. L. Gerchman, R. Eujen, R. J. Lagow, J. Fluorine Chem. 10, 333 (1977).
 [3] R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 100, 1722 (1978).
 [4] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk Bd. 24, S. 129 ff. Springer-Verlag, Berlin 1975.
 [5] Farblose Nadeln aus $\text{Na}_2[(\text{CF}_3)_2\text{GeF}_4]$, KBr und H_2O ; Kristalldaten: $a = 17.815(2)$, $b = 11.474(1)$, $c = 8.4782(6)$ Å, Raumgruppe $Ibca$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 2.80 \text{ g cm}^{-3}$. Die anisotrope Verfeinerung der Struktur konvergierte mit den 746 beobachteten Meßdaten bei $R = 0.028$; zur Meß- und Rechenmethodik siehe: D. J. Brauer, H. Bürger, K. Wiegel, J. Organomet. Chem. 150, 215 (1978).
 [6] J. L. Hoard, W. B. Vincent, J. Am. Chem. Soc. 61, 2849 (1939).
 [7] H. Oberhammer, R. Eujen, J. Mol. Struct. 51, 211 (1979).

Doppelcycloaddition zu einem tricyclischen Diphosphoran^[**]

Von Alfred Schmidpeter, Werner Zeiß, Dietmar Schomburg und William S. Sheldrick^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der „criss-cross“-Addition an eine Dien-Viererkette zieht die erste [3 + 2]-Cycloaddition eine zweite nach sich,

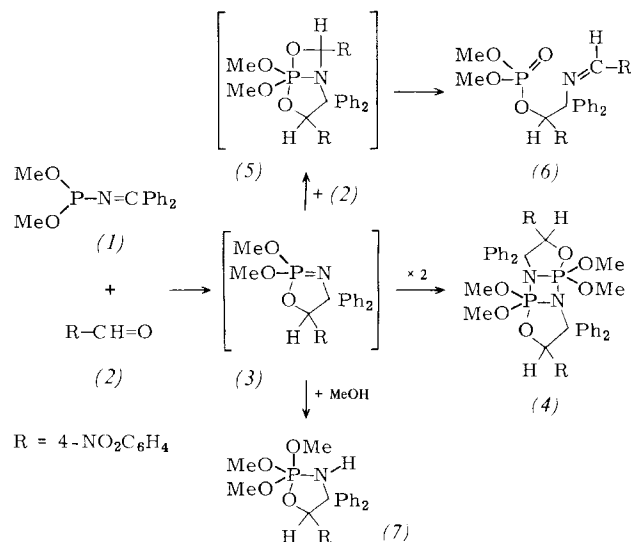
[*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. W. Zeiß
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2
 Priv.-Doz. Dr. W. S. Sheldrick, Dr. D. Schomburg
 Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH
 Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

[**] 46. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 45. Mitteilung: K. C. Dash, H. Schmidbaur, A. Schmidpeter, Inorg. Chim. Acta 46, 167 (1980).

und es entsteht ein fünf/fünfgliedriger Bicyclus. Ebenso ist bei der hier mitgeteilten Doppeladdition an die Dreierkette eines Enphosphans die zweite Addition die notwendige Folge der ersten. Die Rolle des zweiten Ens übernimmt hier P^{III}, der seine Koordination um zwei Stufen erhöht und zum P^V-Brückenkopf eines vier/fünfgliedrigen Bicyclus wird.



(Methylenamino)phosphane^[1] wie (1) sind ein formalladungsfreier Sonderfall der 1,3-Dipole. Mit elektronenarmen Olefinen und Acetylenen reagieren sie in [3 + 2]-Cycloadditionen zu 1,2-Azaphospholen bzw. 1,2-Azaphospholinen^[2]. Ihre Umsetzung mit Carbonylverbindungen ist komplizierter. Wir fanden, daß aus Dimethoxy(diphenylmethylenamino)phosphan (1) und *p*-Nitrobenzaldehyd (2) mit 40 bzw. 30% Ausbeute ein 2:2- und ein 1:2-Additionsprodukt entstehen, die sich als tricyclisches Diphosphoran (4) bzw. als (Methylenaminoethyl)phosphat (6) erweisen. Beide müssen als Ergebnis doppelter Cycloadditionen angesehen werden: Eine [3 + 2]-Addition führt unter Knüpfung der thermodynamisch günstigen PO-Bindung, aber entgegen der kinetischen Erwartung, regiospezifisch zum 1,3,2λ⁵-Oxazaphospholin (3). Infolge der hohen Additionsneigung seiner P=N-Bindung^[3] bleibt (3) nicht erhalten, sondern reagiert in [2 + 2]-Cycloadditionen weiter, und zwar mit sich selbst zum Dimer (4)^[5], mit weiterem (2) im Sinne einer Wittig-Reaktion^[4] über (5) zu (6)^[5].



Führt man die Reaktion von (1) und (2) in Gegenwart von Methanol durch (Molverhältnis 1:1:1), so wird (3) durch Addition von Methanol an die P=N-Bindung^[6] zum stabilen Phosphoran (7) abgefangen^[5].

Die in einer Stufe aus vier acyclischen Bausteinen gebildete tricyclische Titelverbindung (4) wird durch die Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals, $\delta^{31}\text{P} = -57.9$, und durch die Protonensignale der *cis*- und *trans*-OCH₃-Gruppen gesichert, die jeweils den X-Teil von $[\text{AX}_3]_2$ -Spinsystemen ausmachen: $\delta^1\text{H} = 2.92$ ($\text{N} = J(\text{POCH}) + J(\text{PNPOCH}) = 13.6 \text{ Hz}$) und 3.63 ($\text{N} = 12.5 \text{ Hz}$); OCHR: $\delta^1\text{H} = 5.88$ ($\text{N} < 1.5 \text{ Hz}$). Nimmt man trigonal-bipyramidale Koordination des Brückenkopfphosphors an und axial-äquatoriale Anordnung aller Ringe, so ergeben sich für (4) drei (hinsichtlich der Polaritätsregel äquivalente!) mögliche Konfigurationen A, B und C mit äquatorialer bzw. *trans*- oder *cis*-axialer Anellierung; au-