

(CF₃COOH, CH₃CN, RT), Dehydrierung (*o*-Chloranil, Benzol, RT) und Chromatographie die monomethylierten Chlorine **9a** (Fp = 193 °C) und **9b** (Fp = 203 °C)^[5].

Durch die C-Methylierung an der Peripherie des Pyrrocorphinat-Ligandsystems erweitert sich die zweifach vinylamidinische Konjugation des Eduktchromophors (vgl. **1**) zu einer dreifachen, d. h. corrinischen (vgl. **2**). Wir vermuten, daß deshalb die C-Methylierung gelingt. Die Möglichkeit, die Methylierung und die pyrrocorphinat-regenerierende Deprotonierung (vgl. **3 → 4 → 5**) getrennt durchzuführen, fordert Versuche zur stufenweisen Mehrfachmethylierung von Pyrrocorphinen aus Porphyrinogenen sowie die Lösung der dabei auftretenden Regio- und Stereo-selektivitätsprobleme heraus.

Eingegangen am 11. April 1983 [Z 341]

- [1] a) R. Waditschka, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 8; b) R. Schwesinger, R. Waditschka, J. Rigby, R. Nordmann, W. B. Schweizer, E. Zass, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 600; c) J. E. Johansen, V. Piermattie, C. Angst, E. Diener, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 261.
- [2] a) Vgl. z.B. A. W. Johnson in H. C. Heinrich: *Vitamin B₁₂ and Intrinsic Factor*, Enke, Stuttgart 1962, S. 1; b) D. P. Arnold, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 787; c) K. Hosaka, A. P. Johnson, A. W. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2959.
- [3] Sämtliche Reaktionen und Aufarbeitungen wurden in einem Handschuhkasten unter Stickstoff (< 5 ppm O₂) durchgeführt.
- [4] Die Konfiguration der angulären Methylgruppe relativ zu den Ethylgruppen der nicht methylierten Ringe ist unbewiesen.
- [5] ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): s der CH₃-Gruppe von **9a**: δ = 2.03, von **9b**: δ = 1.96. ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): q der angulären CH₃-Gruppe von **9a**: δ = 22.21, von **9b**: δ = 28.11.

Photocycloaddition von 6-Oxopurinen und Thyminen zu Produkten mit Cyclobutan-Teilstruktur

Von Grażyna Wenska, Stefan Paszyc* und Bohdan Skalski

Früher war allgemein akzeptiert, daß von den basischen Bestandteilen der Nucleinsäuren nur die Pyrimidine, nicht aber die Purine, unter photochemischer Cycloaddition reagieren können^[1a]. Mit Dinucleotid-Analoga, in denen ein Purin und ein Pyrimidin durch eine Trimethylenkette verknüpft waren, konnten wir bereits neuartige Photocycloaddukte mit kovalenten Bindungen zwischen den Basen erzeugen^[1b]. Wir berichten nun über die bisher unbekannten, thermisch stabilen Photoproducte mit Cyclobutan-Teilstruktur, die wir bei Bestrahlung der Modellverbindungen **1a** und **1b**^[2] mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe erhielten (10⁻³ M wäßrige Lösung, ca. 30% Umwandlung des Edukts, 10 min). Die Photoproducte **2a** und **2b**^[3] wurden

in 80–90% Ausbeute (bezogen auf umgesetztes **1a** bzw. **1b**) isoliert.

Daß in **2a** und **2b** keine CC-Doppelbindungen mehr vorhanden sind, wurde durch UV- und 90MHz-¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen. Wie erwartet, treten bei tiefem Feld nach Behandlung der Probe mit D₂O nur noch zwei Signale für je ein H auf. Die Öffnung des Pyrimidinringes im Purinring geht ebenfalls aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor. Wie es Struktur **2a** verlangt, erscheinen die Protonen einer der NCH₃-Gruppen als Dublett aufgrund der Kopplung mit dem Proton am Stickstoff.

2a und **2b** gehen eine reversible photochemische Reaktion ein. Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm öffnet sich der Cyclobutanring. Die Struktur des Produkts **3a** (aus **1a**) wurde durch seine Spektren^[3] sowie durch Vergleich mit einer unabhängig durch milde alkalische Hydrolyse von **1a** hergestellten Probe gesichert. Bestrahlung von **3a** mit Licht der Wellenlänge λ > 290 nm ergibt nur **2a**.

Sorgfältige Betrachtung von Dreiding-Modellen legt nahe, daß **2a** und **2b** wegen der kurzen Trimethylenkette *cis*-*syn*-Geometrie haben^[4].

Die Bildung von **2b** (und analog **2a**) läßt sich erklären, wenn man eine primäre Photocycloaddition an den CC-Doppelbindungen C⁵=C⁶ des Thymin- und C⁴=C⁵ des Hypoxanthinteils annimmt. Danach addiert sich ein Wassermolekül in einer Dunkelreaktion an die C=N-Bindung im Dihydropyrimidinteil von Hypoxanthin; anschließend öffnet sich dieser Ring^[5]. Die umgekehrte Reaktion



dürfte hier keine Rolle spielen, da sich 9-Propylhypoxanthin in wäßriger Lösung beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge λ = 254 nm nicht verändert.

Eingegangen am 28. März,
in veränderter Fassung am 21. Juni 1983 [Z 323]

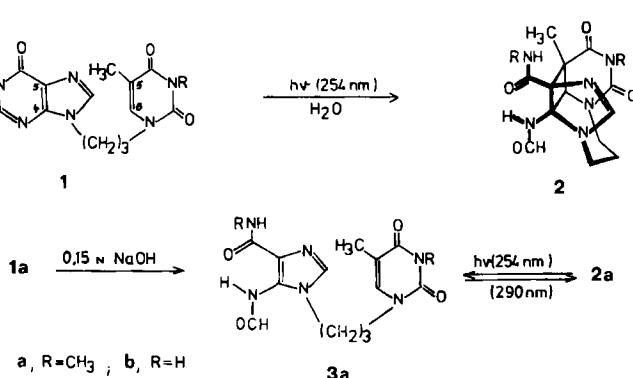
- [1] a) S. Y. Wang: *Photochemistry and Photobiology of Nucleic Acids*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976; b) S. Paszyc, B. Skalski, G. Wenska, *Tetrahedron Lett.* 1976, 449.
- [2] Bei Bestrahlung durch Pyrexglas wurde keine Reaktion beobachtet (150W-Hg-Hochdrucklampe, 4 h). Für **1a** und **1b** beträgt ε(300 nm) ≈ 250.
- [3] Alle neuen Verbindungen (**1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**) zeigen korrekte Analysenwerte und passende Spektren (¹H-NMR, UV, IR, MS); **2a**: UV (H₂O): λ = 222 nm (ε = 7400); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.68 (s, 1H, NH), 8.34 (d, J = 1.5 Hz, 1H, CHO), 7.02 (s, 1H, HC=N), 6.65 (br. s, 1H, CH₃NH), 3.20 (s, 3H, NCH₃), 2.83 (d, J = 5 Hz, 3H, HNCH₃); MS: M⁺ ber. 348.1546, gef. 348.1545; **3a**: UV (H₂O): λ = 250 (ε = 11800), 267 nm (sh, 10300); ¹H-NMR ([D₆]-DMSO): δ = 10.00 und 9.70 (br. s, zus. 1H, NH), 8.26 und 8.16 (2d, J = 1.2 und 12 Hz, zus. 1H, CHO), 7.85 (br. s, 1H, CH₃NH), 7.75 (s, 1H, N=CH), 7.56 (s, 1H, C=CH), 3.18 (s, 3H, NCH₃), 2.68 (d, J = 5 Hz, 3H, HNCH₃).
- [4] Die hier verwendete Nomenklatur wird bei Pyrimidindimeren allgemein benutzt; siehe [1a], S. 227.
- [5] Nucleophile Addition eines Wassermoleküls an die C=N-Bindung und Ringöffnung sind bei 5,6-Dihydro-4-oxopyrimidinen bekannt: V. Skaric, B. Gaspert, *Croat. Chem. Acta* 39 (1967) 65.

Zur Stereochemie der S_N2'-Reaktion

Von Wolf-Dieter Stohrer*

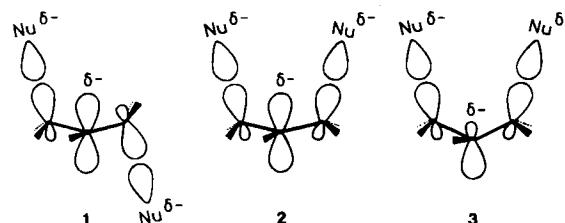
Bei der bimolekularen nucleophilen Substitution mit Allylumlagierung (S_N2'-Reaktion) können das eintretende und das austretende Nucleophil (Nu) antiplanar (anti-Re-

* Prof. Dr. W.-D. Stohrer
Fachbereich 2, Studiengang Chemie der Universität
Postfach, D-2800 Bremen 33



* Prof. Dr. S. Paszyc, Dr. H. Wenska, Dr. B. Skalski
Department of Chemistry, A. Mickiewicz University
Grunwaldzka 6, PL-60-780 Poznań (Polen)

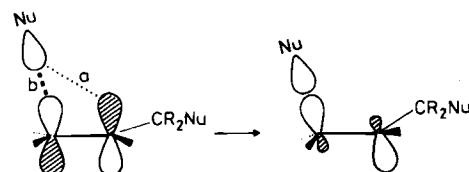
aktion über den Übergangszustand 1) oder synplanar (*syn*-Reaktion über den Übergangszustand 2) angeordnet sein. Von den bisher stereochemisch untersuchten S_N2' -Reaktionen läuft die überwiegende Zahl mit hoher *syn*-Präferenz ab^[1].



In den meisten theoretischen Untersuchungen^[2] zur Stereochemie der S_N2' -Reaktion wird diese *syn*-Präferenz damit begründet, daß der quasicyclische Übergangszustand 2 (als Hückel-Aren) hinreichend stereoelektronisch gegenüber dem nichtcyclischen Übergangszustand 1 begünstigt sei, obwohl MO-Rechnungen^[3] den naheliegenden Verdacht bestärken, daß die im Vergleich zu 1 stärkere sterische – und bei (negativ) geladenen Übergangszuständen auch elektrostatische – Abstoßung zwischen den beiden Nucleophilen in 2 diese stereoelektronische Stabilisierung kompensiert.

Im folgenden wird auf einen weiteren, bisher nicht beachteten^[4] stereoelektronischen Faktor zugunsten der *syn*-Reaktion aufmerksam gemacht. Das zentrale, an der Reaktion nicht direkt beteiligte C-Atom, das im – auch ungeladenen – Übergangszustand mehr oder weniger negative Ladung ansammelt, ist im *anti*-Übergangszustand 1 (wie gezeigt) planar, d. h. sp^2 -hybridisiert, im *syn*-Übergangszustand aber (anders als bisher angenommen und anders als in 2 gezeigt) nicht planar, sondern – wegen der partiellen negativen Ladung an diesem C-Atom energetisch günstiger – sp^n -hybridisiert ($2 < n < 3$). Dabei liegt (wie in 3 gezeigt) der größere Orbitalappell an der den beiden Nucleophilen entgegengesetzten Seite.

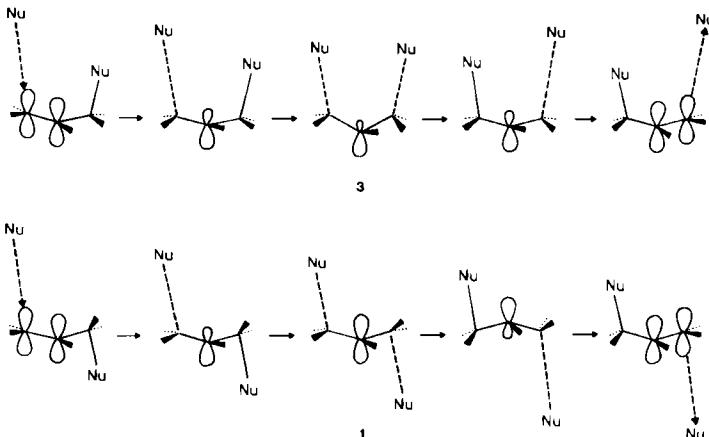
Diese unterschiedlichen Hybridisierungen am zentralen C-Atom (C-2) der beiden Übergangszustände lassen sich mit dem Grenzorbitalmodell leicht verstehen: Das eintretende Nucleophil wechselwirkt maximal stabilisierend mit dem LUMO der Doppelbindung, d. h. zur Optimierung der direkten bindenden Wechselwirkung b und zur Minimierung der antibindenden Wechselwirkung a verzerrt sich das Kerngerüst, so daß der größere Orbitalappell des sp^n -hybridisierten zentralen C-Atoms auf die Seite ausweicht, die dem eintretenden Nucleophil entgegengesetzt ist.



Aufgrund des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität gilt dies entsprechend auch für das austretende Nucleophil, d. h.:

- bei der *syn*-Reaktion (über 3) bleibt der größere Orbitalappell an C-2 entlang der gesamten Reaktionskoordinate auf der gleichen Seite des Moleküls;
- bei der *anti*-Reaktion (über 1) muß der größere Orbitalappell an C-2 während der Reaktion die „Seite“ wechseln, d. h. am zentralen C-Atom, das während der Reak-

tion partiell negativ geladen ist, muß eine energetisch mehr oder weniger aufwendige Inversion stattfinden.



Diese Inversionsbarriere verringert die Chance der *anti*-Reaktion *a priori* um so stärker, je mehr negative Ladung im Übergangszustand an C-2 angesammelt ist, d. h. je stärker der Bindungsbruch des austretenden Nucleophils der Bindungsbildung des eintretenden Nucleophils nachhinkt; und umgekehrt! Bei sonst gleichen Randbedingungen sollte somit ein schwer austretendes Nucleophil die *syn*-Reaktion, ein leicht austretendes Nucleophil die *anti*-Reaktion begünstigen. Die Höhe dieser von der Natur der Nucleophile abhängigen *a priori*-Barriere kann noch durch die allgemein bekannten sterischen und/oder elektronischen Faktoren (zugunsten der *syn*-Reaktion) erhöht oder (zugunsten der *anti*-Reaktion) erniedrigt werden.

Eingegangen am 12. April 1983 [Z 344]

- [1] R. M. Magid, *Tetrahedron* 36 (1980) 1901.
[2] N. Cheng, B. Zhen, *Fenzi Kexue Xuebao* 1982, 119; *Chem. Abstr.* 97 (1982) 197541j; W. S. Murphy, B. O'Mahony, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 589, zit. Lit.
[3] a) R. L. Yates, N. D. Epotis, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6615; b) W.-D. Stohrer, unveröffentlichte Ergebnisse einer Reihe unterschiedlicher semiempirischer Rechnungen und ab-initio-Rechnungen (mit verschiedenen Basissätzen) für die Übergangszustände 1 und 2.
[4] Das vorgestellte Modell unterscheidet sich grundlegend von dem auf den ersten Blick ähnlich erscheinenden „Orbital-Verzerrungs-Modell“ von C. L. Liotta, *Tetrahedron Lett.* 1975, 523. Liotta benutzt die statische Verzerrung des LUMOs zur Voraussage des bevorzugten nucleophilen Angriffs; im vorliegenden Modell wird die dynamische Verzerrung des Kerngerüsts entlang der Reaktionskoordinate untersucht.

Untersuchung der Umgebung von Al-Atomen in nichtkristallinen Feststoffen: Al_2O_3 - SiO_2 -Gele, Alkalisilikatglas und Mullit-Vorstufen**

Von John M. Thomas*, Jacek Klinowski, Paul A. Wright und Rustum Roy

Für die Ermittlung der ersten Koordinationssphäre von Atomen in amorphen oder quasikristallinen Festkörpern gibt es nur wenige Techniken. Unter Anwendung hochauf-

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. J. Klinowski, P. A. Wright
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

Prof. R. Roy
Materials Research Laboratory, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom B.P. Research Centre (Sunbury) und der Materials Research Division of N.S.F. unterstützt. Prof. C. A. Fyfe (Ontario) danken wir für ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren, Dr. S. R. Elliott, Dr. W. E. Hull und Dr. D. Müller für experimentelle Hilfe.