

allel ausgerichtet sind, werden die beiden molekularen g_{\parallel} -Komponenten demgemäß unter einem Winkel von etwa 55° gesehen:

$$q_b \approx \frac{1}{2}q_{||} \pm \frac{3}{2}q_{\perp} = \bar{q}$$

Der beobachtete Parameter $g_{\parallel} = 1.94_6$ stimmt mit den Literaturwerten für isolierte oktaedrische Mo^{V} -Komplexe wie $[\text{MoCl}_6]^{2-}$ ($\bar{g} = 1.95_0$) und $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ ($\bar{g} = 1.94_5$)^[17] auffallend überein. Dieser Befund bestätigt die Annahme der Mo–Mo-Einfachbindung zwischen den beiden Mo^{IV} -Zentren in 4, die den Paramagnetismus auf den zweier d^1 -Systeme reduziert.

Eingegangen am 19. April 1985 [Z 1270]

CAS-Registry-Nummern:

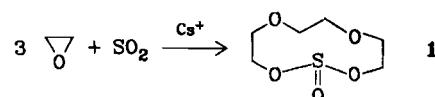
4-(NEt₄)₂: 97374-19-1 / MoCl₅: 10241-05-1 / Mo: 7439-98-7 / NEt₄SH: 10408-33-0.

- [1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.
 - [2] A. Müller, W. Eltzner, R. Jostes, H. Böggel, E. Diemann, J. Schimanski, *Angew. Chem.* 96 (1984) 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 389.
 - [3] J. F. Richardson, D. Collison, F. Mabbs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2479.
 - [4] W. H. Delphin, R. A. D. Wentworth, M. S. Matson, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2552.
 - [5] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Böggel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
 - [6] Einkristall-Röntgen-Strukturbestimmung, Vierkreisdiffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, 1703 Reflexe, $R = 0.061$. $Pnma$, $Z = 8$, $a = 1425.6(1)$, $b = 1129.9(4)$, $c = 2004.7(3)$ pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51434, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 - [7] W. Low, *Phys. Lett. A* 24 (1967) 46; R. D. Dowsing, J. F. Gibson, *J. Chem. Soc. A* 1967, 655.

Reaktion von Ethylenoxid mit Schwefeldioxid in Gegenwart von Calcium-Ionen: Synthese von 1,3,6,9,2λ⁴-Tetraoxathia-2-cycloundecanon

Von *Herbert W. Roesky** und *Hans Georg Schmidt*

Cyclische Homologe von Ethylenoxid haben infolge ihrer außergewöhnlich guten komplexierenden Eigenschaften für Alkalimetall-Ionen und andere Kationen großes Interesse gefunden^[1]. Durch den Einbau weiterer Heteroatome lassen sich ihre Eigenschaften ändern. Reaktionen von Ethylenoxid und Schwefeldioxid in Gegenwart von Katalysatoren sind bekannt^[2]. Dabei entsteht Ethylen-sulfit. Wir fanden jetzt, daß die Umsetzung von Ethylen-oxid, Schwefeldioxid und Caesiumsalzen^[3] bei Raumtemperatur zu höhergliedrigen Ringverbindungen führt, von denen die Titelverbindung **1** in 20% Ausbeute als weißer Feststoff anfällt^[4].



Im Feldionenmassenspektrum wird M^+ von **1** (m/z 196) als einziger Peak beobachtet. **1** polymerisiert bei Raumtemperatur im geschlossenen Kolben langsam (innerhalb von Wochen). Einkristalle geringer Qualität wurden aus

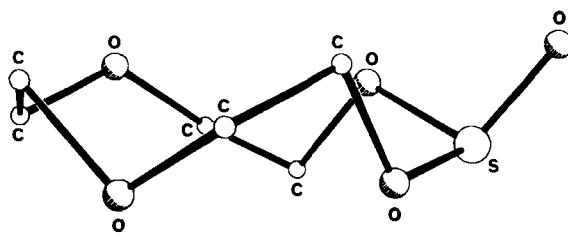


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall.

Ethylenoxid gewonnen und röntgenographisch untersucht^[5]. Von 1 existieren zwei unabhängige Konformere (Abb. 1). Wegen Fehlordnung und/oder hoher Thermalbewegungen war keine endgültige Verfeinerung möglich^[6].

Eingegangen am 4. April,
ergänzt am 13. Mai 1985 [Z 1250]

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017; J. Dale G. Borgen, K. Daasvatn, *Acta Chem. Scand.* B 28 (1974) 378.

[2] Übersicht: G. Dittus in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 6/3, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, S. 482; Farbwerke Hoechst AG, Brit. Pat. 753872, 1. Aug. 1956; *Chem. Abstr.* 51 (1957) 5821; Chemische Werke Hüls AG, Brit. Pat. 783561, 25. Sept. 1957; *Chem. Abstr.* 52 (1958) 5455; G. M. Gibson, C. R. Heald, D. J. Hartley, Brotherton and Co. Ltd., Brit. Pat. 844104, 10. Aug. 1960; *Chem. Abstr.* 55 (1961) 11308; W. A. Rogers, Jr., J. E. Weekst, R. M. Smith, Dow Chemical Co., U.S.-Pat. 3022315, 20. Febr. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 5802; A. J. Shipman, ICI Ltd., Brit. Pat. 898630, 14. Jun. 1962; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 13697; H. Distler, G. Dittus, BASF AG, DBP 1217970, 2. Jun. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 7189; H. Distler, BASF AG, DBP 1223397, 25. Aug. 1966; *Chem. Abstr.* 65 (1966) 20008.

[3] F. Vöggle, F. Ley, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3000.

[4] Zu zwei Ansätzen von je 1.5 g (4.65 mmol) CsAsF_6 werden in einem Schlenk-Apparatur 25 g (570 mmol) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und 10 mL SO_2 im Vakuum kondensiert. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und röhrt 48 h. Die flüchtigen Produkte SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ und Dioxan werden bei 20 mbar abgezogen. Für die anschließende Destillation im Vakuum werden beide Ansätze zusammengegeben. Man erhält drei Fraktionen: 1. $K_p = 38^\circ\text{C}/0.05$ mbar, $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$, Ausbeute 1.9 g (1.5%); 2. $K_p = 38-65^\circ\text{C}$, Gemisch aus $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$ und Produkte der Reaktion von SO_2 mit zwei und drei Ethylenoxid-Molekülen, 0.8 g; 3. $K_p = 95^\circ\text{C}/0.01$ mbar, I, Ausbeute 15 g (20.2%); $F_p = 41^\circ\text{C}$. - IR (Nujol): $\nu = 1300, 1248, 1204, 1150, 1130, 1105, 1080, 1015, 905, 870 \text{ cm}^{-1}$ und weitere Banden.

[5] $\text{P}_2/\text{c}, \quad a = 11.873(4), \quad b = 18.219(6), \quad c = 8.981(3) \text{ \AA}; \quad \beta = 112.11(2)^\circ; \rho_{\text{ber.}} = 1.448 \text{ g/cm}^3$ mit $M = 196.22$ und $Z = 8$; $T = -40^\circ\text{C}$, $2\theta < 40^\circ$, direkte Methoden.

[6] G. M. Sheldrick, M. Noltemeyer, persönliche Mitteilung.

Dreiphasen-Synthese von Oligonucleotiden***

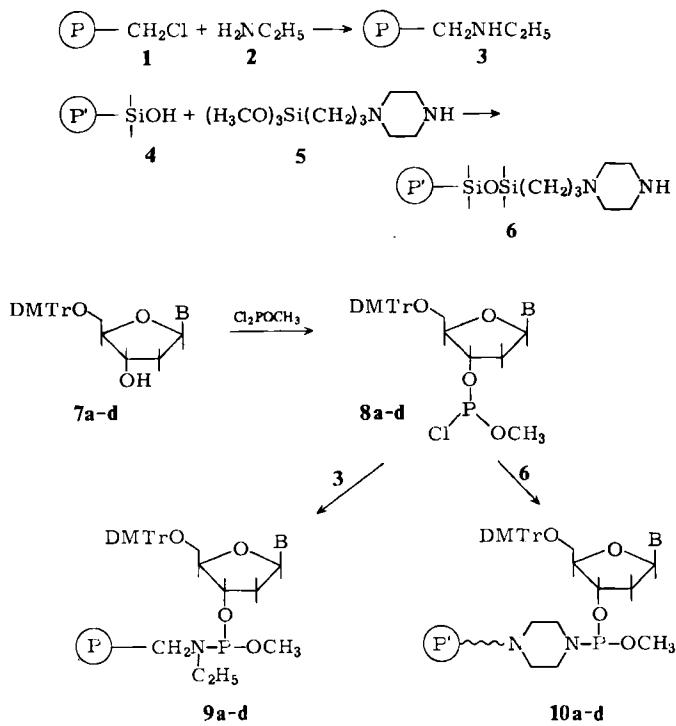
Von Hartmut Seliger* und Kailash Chand Gupta

Aus dem käuflichen Merrifield-Harz 1 wurde mit *N*-Ethylaminomethylgruppen substituiertes Polystyrol 3 her-

[*] Prof. Dr. H. Seliger, Dr. K. C. Gupta
Sektion Polymere der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Trägersynthesen, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. K. C. G. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium. - 10. Mitteilung: [16].

[16].



Schema 1. P = Merrifield-Harz, P' = Silicagel; DMTr = Dimethoxytrityl. **a**, B = N^6 -Benzoyl-adenin-9-yl; **b**, B = N^4 -Benzoyl-cytosin-1-yl; **c**, B = N^2 -Isobutyryl-guanin-9-yl; **d**, B = Thymin-1-yl.

gestellt; piperazino-substituiertes Silicagel **6** synthetisierten wir nach Vorschrift^[4]. **3** setzten wir mit den aus **7** auf bekanntem Weg gewonnenen Phosphorigsäureestern **8a-d**^[11] zu **9a-d** um, **6** analog zu **10a-d** (Schema 1).

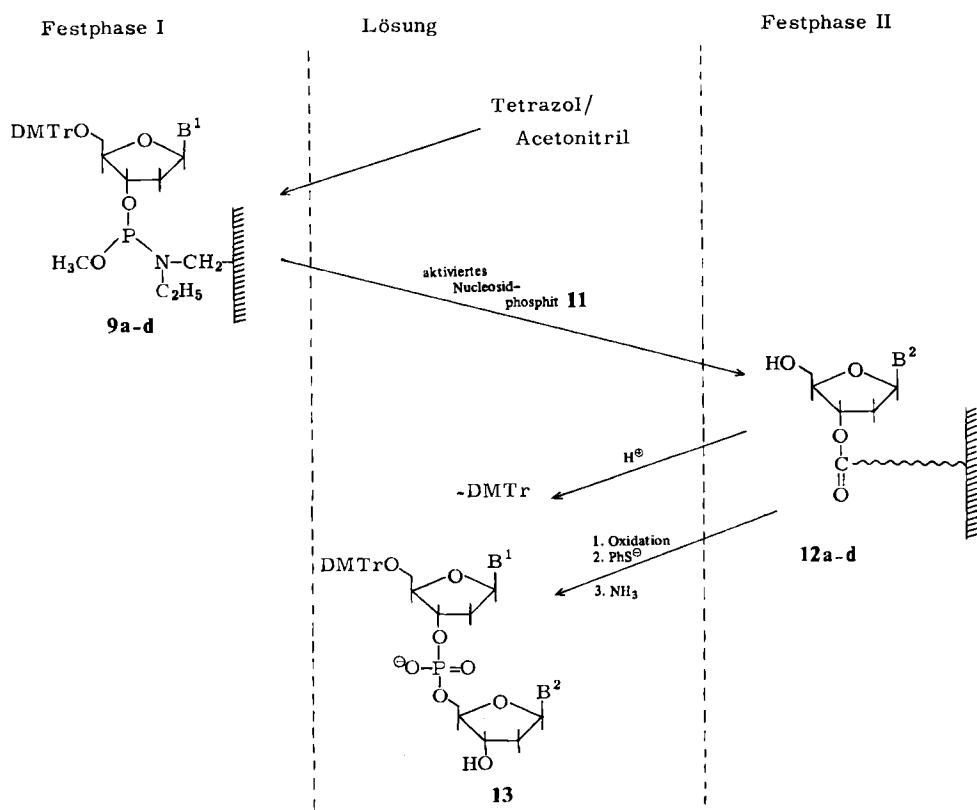
Die aus **9** durch Behandlung mit Tetrazol in wasserfreiem Acetonitril erhaltene Lösung der aktivierten Nucle-

osidphosphite **11** wurde mit den immobilisierten Nucleosiden **12** umgesetzt; danach wurde wie üblich^[5b] oxidiert und detrityliert. Die intensiv orangerote Farbe der Lösung zeigte in allen Fällen einen Nucleotidtransfer von **9** auf **12** an. Aufarbeitung^[5b] ergab die Dinucleotide **13** (Schema 2).

Nach diesen Versuchen wurde die aus **9d** mit Tetrazol/CH₃CN gewonnene Lösung in einem Syntheseautomaten^[6] zur viermaligen Kettenverlängerung^[5b] von **12a** eingesetzt; dabei wurde die Sequenz dTTTTA in einer Ausbeute von 77% erhalten. Entsprechend konnte dT₈ aus **10d** mit **12d** in 68% Gesamtausbeute synthetisiert werden. In beiden Fällen dürften die einzelnen Kondensationsschritte (Berücksichtigung von Aufarbeitungsverlusten) mit > 95% mittlerer Ausbeute verlaufen sein. Beide Oligonucleotide wurden durch die „wandering spot“-Methode^[7] charakterisiert.

9 und **10** eignen sich somit hervorragend als Reagentien für die chemische Oligonucleotidsynthese. Da empfindliche niedermolekulare Verbindungen durch Immobilisierung stabilisiert werden^[8b], sollten **9** und **10** lagerungsbeständiger sein als die niedermolekularen Nucleosid-phosphorigsäureester-diisopropylamide oder -morpholide^[9, 10]; deren in-situ-Herstellung wäre damit nicht mehr notwendig^[11, 12]. In der Tat reagierte **9d** auch nach 15 Monaten mit gleicher Ausbeute; weniger als 10% der Nucleosidbeladung waren in dieser Zeit durch Hydrolyse oder Oxidation inaktiviert worden. **9** und **10** sind in dieser Hinsicht „selbstreinigend“, da Oxidations- und Hydrolyseprodukte in **11** nicht auftreten; die einen bleiben am Träger, die anderen werden durch die Vorwäsche entfernt.

Unsere Ergebnisse demonstrieren zum einen die Vorteile der Dreiphasen-Synthese^[13], zum anderen zeigen sie, daß Tetrazol bei der Oligonucleotidsynthese über Phosphorigsäureester-amid-Zwischenstufen nicht nur die Rolle eines Protonendonators^[14] spielt, sondern auch mit **9** und **10** un-



Schema 2. Abkürzungen siehe Schema 1.

ter Bildung eines Intermediats (11) reagiert. Ob es sich bei dem hochreaktiven, stundenlang stabilen 11 um das postulierte^[15] Tetrazolylphosphan oder ein Folgeprodukt desselben handelt, bleibt unklar.

Arbeitsvorschriften

3: 5 g 1 (2% Divinylbenzol, 2.3 mmol Cl/g) werden ca. 15 h mit 100 mmol 2 unter Rückfluß gekocht, filtriert und weitere 24 h mit 150 mL Dioxan/Triethylamin (1:1) geschüttelt. 3 wird je dreimal mit 100 mL Dioxan, Dioxan/H₂O (3:1), Dioxan, Toluol und Methanol gewaschen und dann im Vakuum getrocknet.

9a-9d: 1 mmol **8a-8d** [1] und 5 mmol Ethyl(diisopropyl)amin, gelöst in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF), werden mit einer Spritze zu 1 g 3 zugesetzt. Nach 30 min wird unumgesetztes **8** unter Argon abgesaugt, das Polymer mit je 20 mL CHCl_3 + 5% Triethylamin, wasserfreiem CH_3CN und Ether gewaschen und unter Argon aufbewahrt. Beladung: 0.25–0.3 mmol Nucleosid/g Reagens, VIS-spektroskopisch nach Detritylierung bestimmt [5b].

Oligonucleotidsynthesen:

a) Handversuch: 150 mg **9**, vorgewaschen mit 2 mL CH_3CN , werden in einer Reaktionsspritze [16] 10 s mit 1 mL 0.1 M Tetrazol in CH_3CN behandelt. Die entstehende Lösung **11** wird durch ein Septum direkt in ein Frittengefäß [5b] injiziert, in dem 100 mg **12** (40–50 μmol Nucleosid/g) vorgelegt waren. Nach 15 min wird filtriert und der Träger nach Vorschrift [5b] gewaschen, oxidiert und detriptiert. Die Trägerabspaltung und Aufarbeitung von **13** werden wie in [5b] beschrieben durchgeführt.

Klein, C. K. Narang, B. Seemann-Preising, J. Eiband, N. Hauel in [5a], S. 81ff.

- [6] Die Präparate wurden mit Synthesearmaten der Firmen Analyseteknik, Vallentuna, und Biosearch, San Rafael, CA, USA, hergestellt. Wir danken diesen Firmen für die Durchführung von Probesynthesen bzw. für die probeweise Überlassung eines Geräts.
 - [7] C. P. D. Tu, R. Wu in L. Grossmann, K. Moldave (Hrsg.): *Methods in Enzymology*. Vol. 65, Academic Press, New York 1980, S. 620ff.; R. Frank, H. Blöcker in [5a], S. 225ff.
 - [8] a) N. K. Mathur, C. K. Narang, R. E. Williams: *Polymers as Aids in Organic Chemistry*, Academic Press, New York 1980; b) Beispiele siehe: [8a], S. 174-197.
 - [9] S. P. Adams, K. S. Kavka, E. J. Wykes, S. B. Holder, G. R. Galluppi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 661; L. J. McBride, M. H. Caruthers, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 245.
 - [10] T. Dörper, E.-L. Winnacker, *Nucleic Acids Res.* 11 (1983) 2575.
 - [11] A. D. Barone, J.-Y. Tang, M. H. Caruthers, *Nucleic Acids Res.* 12 (1984) 4051.
 - [12] S. L. Beaucage, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 375.
 - [13] Siehe [8a], S. 166-169.
 - [14] B. C. Froehler, M. D. Matteucci, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3171.
 - [15] T. M. Cao, S. E. Bingham, M. T. Sung, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1019; K. Jayaraman, H. McClaugherty, *ibid.* 23 (1982) 5377.
 - [16] H. Seliger, C. Scalfi, F. Eisenbeiß, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4963.

Spaltung einer C–C-Bindung bei der katalytischen Hydrosilylierung von Campheroxim**

Von *Henri Brunner** und *Richard Becker*

Bei der Rh-katalysierten Hydrosilylierung von Ketoximen und der anschließenden Hydrolyse entstehen primäre Amine, aus dem prochiralen Acetophenonoxim z. B. die Enantiomere von 1-Phenylethylamin^[1a]. Ähnlich ergeben dreizehn weitere Alkylaryl- und Alkylbenzylketoxime die entsprechenden Amine^[1b]. Um so überraschender ist, daß bei der Hydrosilylierung von (–)-(1*R*,4*R*)-Campheroxim 1 neben den erwarteten Bornylaminen 3a und 3b als Hauptprodukt optisch reines (+)-(1*R*,3*S*)-1-(2-Aminoethyl)-2,2,3-trimethyl-cyclopentan 4a auftritt.

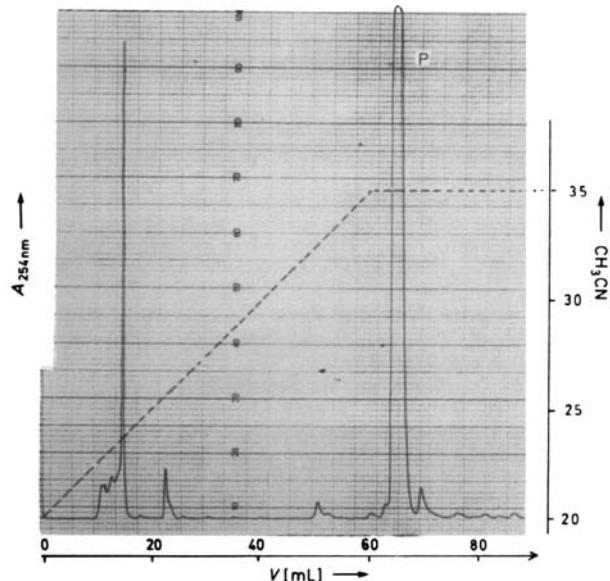
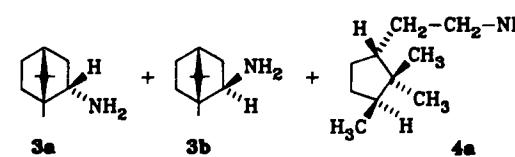
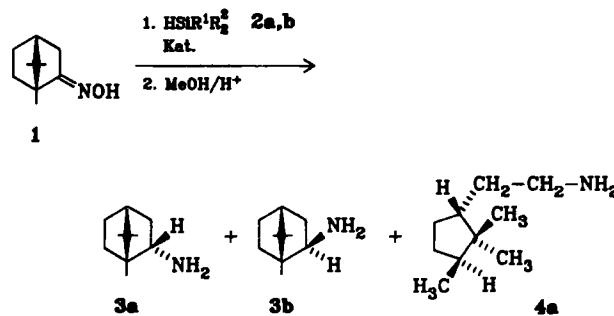


Abb. 1. HPLC-Trennung des Produkts der Festphasensynthese von DMTrdTTPA. *A* = Absorption; *V* = Elutionsvolumen; *P* = Hauptprodukt. Säule: μ-Bondapak C₁₈ (Waters; 7.8 × 240 mm); Laufmittel: 0.1 M Triethylammoniumacetatpuffer (pH 7.0) + 20–35% Acetonitril; Durchfluß: 2 mL/min; Detektion: UV (254 nm).

b) Mit Syntheseautomat: 1.2 g **9d**, vorgewaschen mit 15 mL CH_3CN , werden, wie unter a) beschrieben, mit Tetrazol in CH_3CN behandelt. **11** wird in die Vorlage eines Syntheseautomaten [6] eingefüllt. Es wurden vier Kettenverlängerungen [5b] von **12a** (4.5 μmol dA $^{\text{H}}$) durchgeführt (Cycluszeit 23 min). Aufarbeitung der Festphase [5b], HPLC des Produkts an Silicagel-C₁₈ (Abb. 1) sowie Detritylierung und Entsalzung der Zielfraktion (P in Abb. 1) [5b] ergeben eine Ausbeute von 77% dTTTTA (174 O.D.₃₆₅).

Eingegangen am 8. Oktober 1984,
in veränderter Fassung am 15. Mai 1985 IZ [0311]



2a, R¹ = H, R² = Ph; 2b, R¹ = Me, R² = Cl

Die Reaktion von 1 Moläquivalent 1 mit 3.3 Moläquivalenten Diphenylsilan **2a** in Toluol wird durch 1 Mol-% $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ katalysiert (Tabelle 1)^[2]. Die gaschromatographische Analyse^[3] des destillierten Produkts ergibt ein Gemisch von drei Aminen, die durch GC/MS identifiziert

[*] Prof. Dr. H. Brunner, R. Becker

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Asymmetrische Katalysen, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. - 25. Mitteilung: H. Brunner, A. Knott, *Z. Naturforsch.*, im Druck.