

80 °C/0.003 Torr; UV-Spektrum (in n-Hexan): 302 (4.17), 270 (4.12), 260 (4.06) nm (log ϵ); NMR-Spektrum (in CDCl_3): Dublett zentriert bei $\tau = 7.34$ (4CH_3), Multipletts zentriert bei $\tau = 6.17$ (H-3a, H-7a), bei 4.55 (H-2, H-3, H-4, H-5, H-6) und bei 3.65 (H-7)]. Das NMR-Spektrum von (5) erlaubt keine Entscheidung zugunsten des *cis*- oder *trans*-Isomeren. Die Oxidation von (5) mit aktivem Bleidioxid^[9] führt zum 6,6-Bis(dimethylamino)benzo[*b*]fulven [1-(Tetramethyldiaminomethylen)inden] (6), das auch aus Natrium-indenid (7) und Bis(dimethylamino)äthoxy-carbonium-fluoroborat (8)^[10] gewonnen werden kann [gelbe, lichtempfindliche Kristalle vom Fp = 55 °C; UV-Spektrum (in n-Hexan): 375 (4.36), 279 (4.08), 255 (3.96) nm (log ϵ); NMR-Spektrum (in CDCl_3): Singulett bei $\tau = 6.99$ (4CH_3), AB-System bei $\tau = 3.32$ und 3.42 (2H) ($J_{\text{AB}} = 5$ Hz), Multiplett zentriert bei $\tau = 2.75$ (4 benzoide H)].

Eingegangen am 6. Juni 1969 [Z 8a]

[*] Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Ing. H. Tappe

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir für das uns zur Verfügung gestellte Cyclooctatetraen.

[1] T. J. Katz u. P. J. Garrat, J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964); E. A. LaLancette u. R. E. Benson, *ibid.* 87, 1941 (1965); H. E. Simmons, D. E. Chesnut u. E. A. LaLancette, *ibid.* 87, 982 (1965).

[2] D. Lloyd u. N. W. Preston, Chem. and Ind. 1966, 1039, berichteten über eine Synthese des Diazo-cyclononatetraens, das jedoch nicht analysenrein gewonnen werden konnte; der Strukturbeweis beruht allein auf IR-spektroskopischen Befunden. Die Konstitution der von R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 4557 (1960), dargestellten Cyclononatetraen- $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe (M = M, W, Cr) wurde u. W. noch nicht eindeutig bewiesen.

[3] K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König, Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963); K. Hafner, G. Schulz u. K. Wagner, *ibid.* 678, 39 (1964); K. Hafner u. W. Bauer, Angew. Chem. 80, 312 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 297 (1968).

[4] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder u. H. Weidinger, Chem. Ber. 97, 1232 (1964).

[5] Von allen beschriebenen Produkten wurden korrekte Analysenresultate erhalten.

[6] St. W. Staley u. T. J. Henry, J. Amer. chem. Soc. 91, 1239 (1969); P. Radlick u. W. Fenical, *ibid.* 91, 1560 (1969); dort weitere Literaturangaben.

[7] Die in den Formelschemata wiedergegebene all-*cis*-Konfiguration für (3) und (4) wurde willkürlich gewählt.

[7a] Der mittlere Fehler der Extinktionen der Tieftemperatur-spektren beträgt ca. 5–10 %.

[8] Wir danken Dr. D. Jung für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

[9] R. Kuhn u. J. Hammer, Chem. Ber. 83, 413 (1950).

[10] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

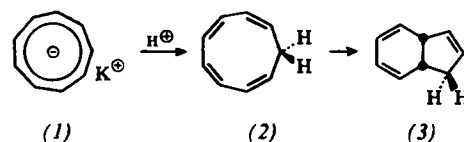
cis,cis,cis,cis-1,3,5,7-Cyclononatetraen

Von G. Boche, H. Böhme und D. Martens^[*]

Cyclononatetraene werden als mögliche Zwischenstufen bei der thermischen und photochemischen Valenzisomerisierung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien sowie mehreren 9- oder 9,9'-substituierten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen in *cis*- und *trans*-Bicyclo[4.3.0]nona-2,4,7-triene (*cis*- und *trans*-Dihydroindene) diskutiert^[1]. Auch bei der Protonierung und Methylierung des Cyclononatetraenyl-Anions (1) nimmt man *cis,cis,cis,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen^[1a] (2) bzw. 9-Methyl-*cis,cis,cis,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen^[1k] als nicht faßbare Primärprodukte an. King und Stone^[2] geben an, daß die bei der Umsetzung von Dihydroinden mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ in geringer Ausbeute erhaltenen Tri-

carbonylmetallkomplexe wahrscheinlich *cis,trans,cis,trans*-1,3,5,7-Cyclononatetraen als olefinischen Liganden enthalten.

Wie wir fanden, entsteht hellgelbes *cis,cis,cis,cis*-1,3,5,7-Cyclononatetraen (2) in guter Ausbeute, wenn das Kaliumsalz (1) mit 0.1 N Essigsäure bei 0 °C protoniert wird.



(2) enthält stets 2–4 % *cis*-Dihydroinden (3), das sich wohl bei der Aufarbeitung und Destillation bei 0 °C bildet.

Der chemische Strukturbeweis für (2) ergibt sich aus der Art der Herstellung, aus der katalytischen Hydrierung unterhalb 0 °C, die zu Cyclononan führt, und aus der praktisch quantitativen Valenzisomerisierung zu (3)^[3]. Die Halbwertszeit der nach der ersten Ordnung verlaufenden Umlagerung (2) → (3) beträgt bei 35 °C 16 min; die zwischen 18 °C und 35 °C ermittelten Aktivierungsparameter haben folgende Werte: $\Delta H^\ddagger = 19.8 \pm 1$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -10.4$ cal · grad⁻¹ mol⁻¹. Orbitalsymmetrie-Überlegungen^[4,5] lassen für das stark gespannte (2) einen leichten disrotatorischen Ringschluß der Art $6\pi \rightarrow 4\pi + 2\sigma$ zu (3) erwarten. Des weiteren reagiert (2) mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran unterhalb 0 °C zu (1) zurück.

Die spektroskopischen Befunde bestätigen die Struktur (2). Das Kernresonanzspektrum (in CCl_4) zeigt die erwarteten Absorptionsbanden der acht olefinischen Protonen (Multiplett mit intensivem Signal bei $\tau = 4.28$) und der beiden CH_2 -Protonen (verbreitertes Triplet bei $\tau = 6.95$, scheinbare Kopplungskonstante $J = 5.5$ Hz). Im IR-Spektrum (in CCl_4) findet man die wenig intensive und verbreiterte Absorptionsbande der C=C-Valenzschwingungen bei 1632 cm⁻¹, während die nichtebenen C–H-Deformationsschwingungen der *cis*-Doppelbindungen durch eine Bande bei 700 cm⁻¹ nachgewiesen werden. Im Bereiche der C–H-Deformationsschwingungen der *trans*-Doppelbindung findet keine wesentliche Absorption statt. Das UV-Spektrum von (2) (in Äthanol) ist ungewöhnlich für ein Tetraen mit vier alternierenden Doppelbindungen, hat jedoch Ähnlichkeit mit demjenigen des Cyclooctatetraens^[6,7]: bis 2100 Å zeigt es lediglich einen Anstieg der Extinktion nach kürzeren Wellenlängen hin mit einer Schulter bei 2450 Å ($\epsilon_0 = 2600$). Ein Absorptionsmaximum tritt nicht auf. Das Spektrum ist vereinbar mit einer relativ starren Wannenkonfiguration von (2), in der benachbarte Doppelbindungen nicht in Konjugation treten.

Die Umsetzung von (2) mit Silbernitrat in Wasser bei 0 °C führt zu einem 1:2-Komplex, Fp = 86–88 °C. Daß (2) im Komplex als Ligand vorliegt, wurde durch Verdrängung des Cycloolefins mit wäßrigem Ammoniak bei 0 °C nachgewiesen; man erhält reines (2) zurück. Auch das NMR-Spektrum des Komplexes (aufgenommen in D_2O bei 0 °C) weist (2) als Liganden aus. Es zeigt die gegenüber freiem (2) verschobenen Signale der acht Olefinprotonen (Multiplett, zentriert um $\tau = 3.6$) und der beiden Methylenprotonen (Multiplett, zentriert um $\tau = 6.64$).

Die thermische Umlagerung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien führt zu *cis*- und *trans*-Dihydroinden im Verhältnis 9:1 [1a, 1c, 1h]. Synchrone Ringöffnung und synchroner Ringschluß sollten über das hochgespannte *cis,cis,cis,trans*-1,3,5,7-Cyclononatetraen zu *trans*-Dihydroinden führen^[4,5]. Die Fragen, ob auch (2) als Zwischenstufe auftritt und rasch zu (3) isomerisiert und wie es zur Bildung von (2) kommt, sind noch zu klären.

Eingegangen am 10. Juni 1969 [Z 8b]

[*] Dr. G. Boche, cand. chem. H. Böhme und

cand. chem. D. Martens

Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] a) E. Vogel, Angew. Chem. 73, 548 (1961); b) E. Vogel, ibid. 74, 829 (1962); c) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673; d) G. J. Fonken u. W. Moran, Chem. and Ind. (London) 1963, 1841; e) K. F. Bangert u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 86, 905 (1964); f) E. Vogel, W. Grimme u. E. Dinné, Tetrahedron Letters 1965, 391; g) E. A. LaLancette u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 87, 1941 (1965); h) W. Grimme, Chem. Ber. 100, 113 (1967); i) S. W. Staley u. T. J. Henry, J. Amer. chem. Soc. 91, 1239 (1969); k) P. Radlick u. W. Fenical, ibid. 91, 1560 (1969).

[2] R. B. King u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 4557 (1960).

[3] Im Gaschromatogramm konnte neben (3) kein *trans*-Dihydroindolen nachgewiesen werden.

[4] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

[5] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

[6] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[7] A. C. Cope u. W. A. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 70, 2303 (1948).

Kristallstruktur von Uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat

Von W. Saenger u. F. Eckstein[*]

Wir haben kürzlich Uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat synthetisiert^[1] und eins der beiden Diastereomeren durch Kristallisation isoliert^[2]. Dieses Isomere (1) ist ein Substrat für Pancreas-Ribonuclease mit dem gleichen K_m -Wert wie Uridin-2',3'-cyclophosphat^[2]. In Gegenwart von Methanol wird es von dem Enzym zu Uridin-3'-O-(O-methyl)-thiophosphat umgesetzt, das wir ebenfalls kristallin erhalten haben. Die Kenntnis der absoluten Konfiguration der beiden Verbindungen würde Aussagen über den Ablauf der enzymatischen Methanolyse und Hydrolyse erlauben.

Das Triäthylammoniumsalz von (1) kristallisiert aus Äthanol in Form von Prismen in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einer Elementarzelle der Dimensionen $a = 12.495$, $b = 7.079$, $c = 22.574$ Å. Mit einem Vierkreisdiffraktometer wurden ca. 1200 Reflexintensitäten gemessen und die Daten für geometrische Faktoren, nicht aber für Absorption korrigiert. Die Struktur des Moleküls wurde nach der Methode des „schweren Atoms“ gelöst. Nach zwei Zyklen isotroper und drei Zyklen anisotroper Vollmatrix-Verfeinerung nach dem Prinzip des kleinsten Quadrats fiel der R-Faktor für die 986 stärksten Reflexe auf 0.094. Abbildung 1 zeigt eine Projektion des Moleküls auf 001.

Die Geometrie des heterocyclischen Ringes ist nicht ungewöhnlich. Die gefundenen Daten stimmen gut mit Werten für 1-Methyluracil^[3] und Uridin-5'-phosphat^[4] überein. Der Ring mit den Substituenten außer C-1' ist planar angeordnet, die maximale Abweichung von der „besten“ Ebene beträgt 0.08 Å.

Bei den bisher untersuchten Nucleosiden war die Riboseinheit stets stark gewellt: ein Atom ragt aus der Ebene, die durch die anderen vier Atome beschrieben wird, um etwa 0.6 Å^[5,6] heraus. Bei (1) hingegen ist C-3' von der durch C-4', O-1', C-1', C-2' gelegten „besten“ Ebene nur um 0.15 Å entfernt; der Ribosering ist somit fast planar, und die Substituenten an C-1', C-2', C-3' und C-4' sind gestaffelt. Im Vergleich zu Nucleosiden ohne 2',3'-Cyclisierung^[6] sind deshalb bei (1) die Abstände C-1'-C-2', C-2'-C-3' und C-3'-C-4', nicht aber C-4'-O-1' und O-1'-C-1' um ca. 0.06, 0.01 bzw. 0.04 Å geweitet, während die Bindungswinkel im Riboseteil nur wenig verändert sind. Die Bindung O-1'-C-1' ist, wie bisher stets gefunden wurde, etwas kürzer als C-4'-O-1'. Bindungslängen und -winkel im Cyclothiophosphatring ähneln den im Methyläthylen-1,2-cyclophosphat^[7] gefundenen Werten. Auch die Konfigurationen entsprechen sich in beiden Molekülen: Die vier Atome O-3', C-3', C-2' und O-2' sind planar angeordnet, und das Phosphoratom liegt

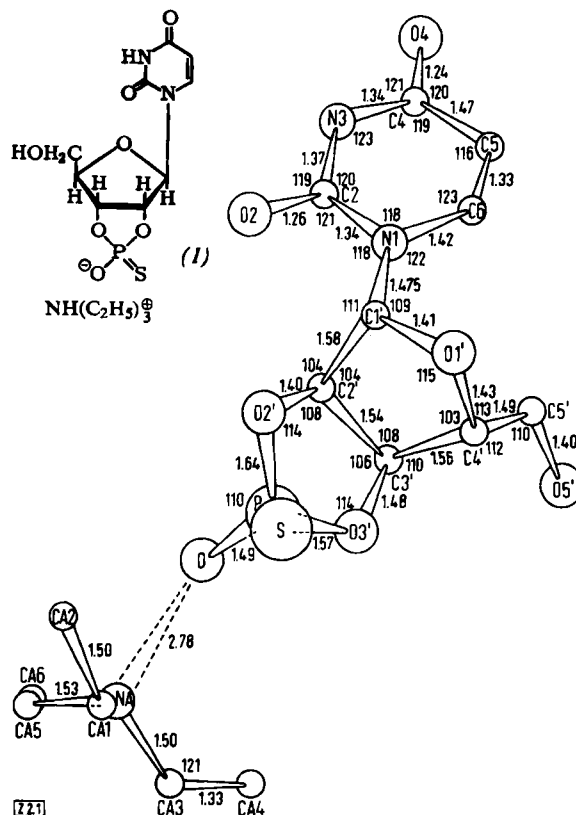


Abb. 1. Kristallstruktur von Triäthylammonium-uridin-2',3'-O,O-cyclothiophosphat (1). Projektion auf 001. Standardabweichungen für Bindungsabstände und -winkel sind ± 0.01 Å bzw. $\pm 0.7^\circ$ für Bindungen, die vom Phosphoratom ausgehen, sonst ± 0.02 Å bzw. $\pm 1.0^\circ$. Die nicht eingezeichneten Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) betragen:

P-S	= 1.96	CA3-NA-CA1	= 105
NA-CA1	= 1.53	CA3-NA-CA5	= 111
CA5-CA6	= 1.37	NA-CA1-CA2	= 109
O2'-P-S	= 112	CA1-NA-CA5	= 106
O2'-P-O3'	= 96	NA-CA5-CA6	= 115
O3'-P-S	= 110	C2'-C1'-O1'	= 106
O3'-P-O	= 109		
S-P-O	= 117		

0.23 Å von der Ebene entfernt auf derselben Seite wie das von der Ribose weg orientierte Sauerstoffatom O, während das Schwefelatom unter der Ribose, in *endo*-Stellung, zu liegen kommt.

Die P-S-Bindung hat weitgehend Doppelbindungscharakter^[8]; der P-O-Bindungsabstand ist für $P-O^\ominus$ ^[9] charakteristisch. Diese Ladungsverteilung wird auch dadurch gekennzeichnet, daß das Kation eindeutig nur dem Sauerstoffatom O gegenüberliegt und der O-N-Abstand mit 2.78 Å der Wasserstoffbrückendistanz entspricht.

Die Stellung des Heterocyclus zur Ribose entspricht der *anti*-Konformation. Der Torsionswinkel um die glykosidische Bindung, φ_{CN} , der als der dihedrale Winkel C-6-N-1-C-1'-C-2' definiert wurde^[10], beträgt 128.8° .

Das Triäthylammonium hat fast trigonale Symmetrie. Die Atomabstände C-A5-C-A6 und C-A3-C-A4 (wie auch C-5'-O-5' im Riboseres) sind verkürzt^[11], weil die Atome C-A6, C-A4 und O-5' starke thermische Schwingungen ausführen.

Eingegangen am 19. Mai 1969 [Z 2]

[*] Dr. W. Saenger und Dr. F. Eckstein
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
Chemische Abteilung
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] F. Eckstein u. H. Gindl, Chem. Ber. 101, 1670 (1968).

[2] F. Eckstein, FEBS Letters 2, 85 (1968).

[3] F. S. Mathews u. A. Rich, J. molecular Biol. 8, 89 (1964).

[4] E. Shefter u. K. N. Trueblood, Acta crystallogr. 18, 1067 (1965).