

Das IR-Spektrum von V zeigt eine lactamartige Amidgruppe sowie konjugierte C=C-Bindungen, jedoch keine Vinylgruppe und deutet demzufolge auf ein ungesättigtes Siebenring-Lactam. Dies wurde durch katalytische Hydrierung bestätigt: V nimmt mit Platin in Essigester zwei Mol Wasserstoff auf und geht in Caprolactam über. Die Lage der Doppelbindungen im Lactam beweisen IR- und UV-Spektrum, $\lambda_{\text{max}} = 255 \mu\text{m}$ ($\log \epsilon = 3,69$) in Methanol, sowie das magnetische Kernresonanzspektrum (Nachbarschaft der CH₂-Gruppe zur Carbonylgruppe).

Die somit als 1-Aza-cycloheptadien-(4,6)-on-(2) erkannte Substanz V entsteht offensichtlich durch Valenzisomerisierung des thermolabilen cis-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat (III) zum 1-Aza-cycloheptadien-(4,7)-on-(2) (IV) und prototrope Umlagerung [3]. Versuche, V in das bisher unbekannte Azepin bzw. dessen Derivate umzuwandeln, sind im Gange. Für das flüssige Isomere VI wurde durch IR-Spektrum und magnetisches Kernresonanzspektrum die Struktur eines 2-Vinylcyclopropyl-isocyanat bewiesen. Da V als Umlagerungsprodukt von III anzusehen ist, muß VI die trans-Konfiguration zukommen. trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat ist thermisch bemerkenswert stabil. Selbst durch zweistündiges Erhitzen auf 200 ° wird es nur geringfügig polymerisiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1961 [Z 186]

[1] E. Vogel, K.-H. Ott u. K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

[2] E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960).

[3] Über eine ähnliche Valenzisomerisierung berichteten kürzlich W. von E. Doering u. M. I. Goldstein, Tetrahedron 5, 53 (1959).

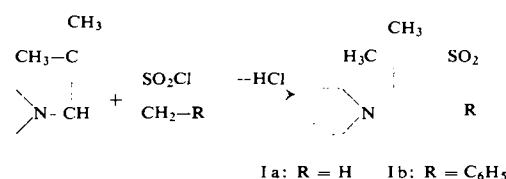
Abfangen von Sulfenen durch Cycloaddition an Enamine

Von Doz. Dr. G. Opitz und Dr. H. Adolph

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Eine Privatmitteilung von G. Stork und I. J. Borowitz über die Reaktion von Mesylchlorid mit 1-Morpholino-cyclopenten-, -cyclohexen bzw. -propen in Gegenwart von Triäthylamin regt uns an, eigene Ergebnisse mitzuteilen [1].

Wir fanden, daß die aus aliphatischen Sulfochloriden R₂CHSO₂Cl und Triäthylamin primär entstehenden Sulfene R₂CSO₂ mit Enaminen durch Cycloaddition substituierte 3-Amino-trimethylsulfone bilden.



Läßt man bei Raumtemperatur in Äther Mesylchlorid zum Gemisch von Triäthylamin und 1-Pyrrolidino-isobuten tropfen, so fällt sofort Triäthylamin-hydrochlorid aus. Aus dem Filtrat gewinnt man 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-trimethylen-sulfon (Ia, Ausb. 80 %, Fp 68 °C, Molgew. ber. 203, gef. 199). Analog erhält man aus 1-Pyrrolidino-isobuten, 1-Piperidino-

Trimethylsulfon	Fp [°C]	% Ausb.
2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-phenyl- (Ib)	161 [*]	70
2-Methyl-3-piperidino-	Kp 0,001 121 [**]	90
2-Äthyl-3-morpholino-	114	83
2-Äthyl-3-morpholino-4-phenyl-	170	65
2-Propyl-3-piperidino-4-äthyl-		88

[*] Mol.-Gew. ber. 279, gef. 260.

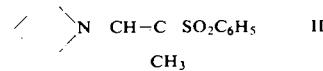
[**] Hydrochlorid Fp 210 °C, Pikrat Fp 190 °C, Methojodid Fp 164 °C

Tabelle 1.

propen, 1-Morpholino-buten bzw. 1-Piperidino-penten und Methan-, Propan- bzw. Toluol- ω -sulfochlorid die in Tabelle 1 aufgeführten Trimethylsulfon-Basen.

Die analytischen, spektroskopischen und chemischen Befunde, z. B. die Übereinstimmung der Base aus 1-Piperidino-penten und Propansulfochlorid mit der Base aus 1-Piperidino-buten und Butan-sulfochlorid, sind im Einklang mit der cyclischen β -Aminosulfon-Struktur I. Die isomere cyclische α -Aminosulfon-Struktur und die vinyloge Sulfonsäureamid-Struktur (analog II) scheiden wegen des Ausbleibens der für diese Stoffklassen charakteristischen Reaktionen (saure Hydrolyse, Reduktion mit Ameisensäure, Bildung von Immoniumsalzen) und wegen des Fehlens einer C=C-Bande im IR-Spektrum aus.

Dagegen entsteht unter gleichen Bedingungen aus 1-Piperidino-propen und Benzolsulfochlorid in 66 % Ausbeute das vinyloge Sulfonsäureamid II (Fp 107 °C), das im IR-Spek-



trum eine starke C=C-Bande bei 1620 cm⁻¹ und im UV-Spektrum $\lambda_{\text{max}} = 282 \mu\text{m}$ ($\epsilon = 15300$) zeigt. Es wird durch Ameisensäure glatt zu 1-Piperidino-2-benzolsulfonyl-propan (Hydrochlorid Fp 221 °C) reduziert und durch 2 n HCl zu 2-Benzolsulfonyl-propionaldehyd hydrolysiert.

Eingegangen am 27. Dezember 1961 [Z 190]

[1] Vgl. Dissertation H. Adolph, Tübingen 1959.

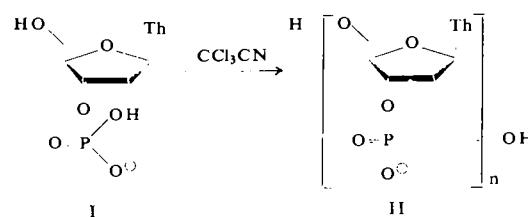
Oligonucleotid-Synthese mit Trichloracetonitril

Von Prof. Dr. F. Cramer, Dr. H. J. Baldauf und cand. ing. H. Küntzel

Institut für organische Chemie,
Technische Hochschule Darmstadt

Trichloracetonitril als Reagens zur Veresterung von Phosphorsäuren [1] kann zur Darstellung von Oligonucleotiden der Thymidylsäure (I) verwendet werden.

Bei der direkten Polykondensation von I (0,025 mMol I als Pyridinium-Salz; 0,5 mMol CCl₃CN in Dimethylformamid; 72 h bei 50 °C) erhielten wir ein Gemisch, aus dem sich chromatographisch 40 ± 4 % Oligomere abtrennen ließen [2]. Zwischenprodukt bei der Polykondensation ist das Di-3'-thymidyl-pyrophosphat [3]. Außerdem entstehen Thymidin-3',5'-cyclophosphat und dimeres Cyclonucleotid.



Eine schrittweise Synthese gelang auf folgende Weise: 5'-O-Triyl-thymidin-3'-phosphorsäure (Na-Salz) wurde mit Thymidin-3'- β -cyanäthylphosphorsäure [4] zu Triyl-TpTp-cyanäthyl (III) [5] kondensiert (0,5 mMol beider Komponenten; 10 mMol Trichloracetonitril in wasserfreiem Pyridin; 75 °C; 24 Std.; 40 % Ausbeute). Durch Detriylierung (80-proz. Essigsäure, 20 min bei 100 °C) und Abspaltung der β -Cyanäthylgruppe (9 N Ammoniak, 60 min bei 60 °C) wurde das freie Dinucleotid (II, n = 2) erhalten.

III ermöglicht die weitere schrittweise Synthese: Essigsäure spaltet die Triylgruppe ab und legt das alkoholische OH