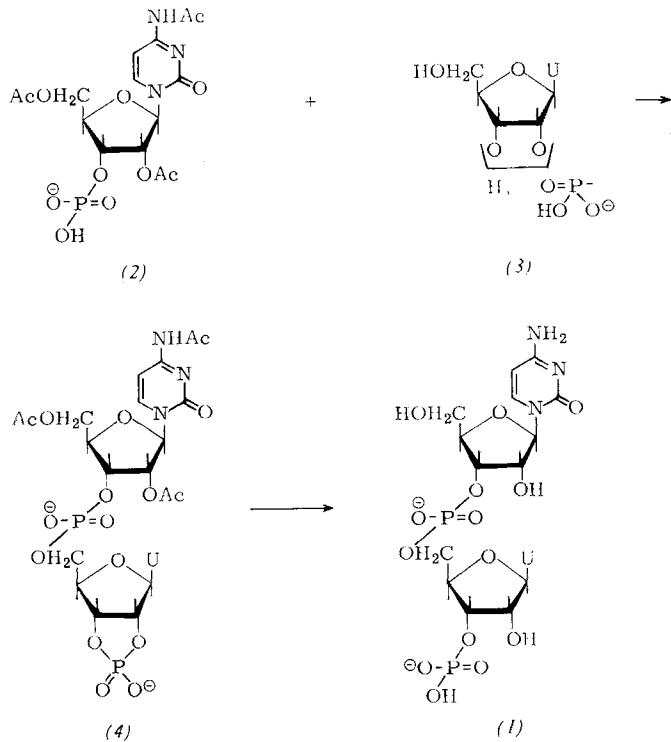


Im folgenden Schritt wird das Enzym mit einem Ionenaustauscherharz (Dowex-50X2-pyridinium) aus dem Gemisch entfernt. Durch Abspalten der Acetylgruppen mit 7 N NH₃ und Chromatographie auf DEAE-Cellulose wird (1) in 53 % Ausbeute erhalten. Ähnlich wurden ApUp und IpUp in 47 % bzw. 44 % Ausbeute dargestellt. Die synthetischen Dinucleotide enthalten ausschließlich die C(3')-C(5')-Internucleotidbindung, wie deren enzymatischer Abbau zeigte.



Bei kürzlich berichteten Dinucleotidsynthesen [3], in denen die Tetrahydropyranylgruppe [4] sauer abgespalten werden muß, besteht die Gefahr der Isomerisierung der Internucleotidbindung [3, 5].

Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 671]

[1] R. Lohrmann u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc., in Vorbereitung.

[2] C. A. Dekker u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 76, 3522 (1954).

[3] F. Cramer u. K. H. Scheit, Angew. Chem. 74, 717 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 510 (1962); J. Smrt u. F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 2415 (1963).

[4] M. Smith, D. H. Rammel, I. H. Goldberg u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 84, 430 (1962).

[5] D. H. Rammel, Y. Lapidot u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 85, 1989 (1963); Y. Lapidot u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 85, 3852 (1963).

7.14-Dihydro-triphendithiazin-bis-[S-oxyde]

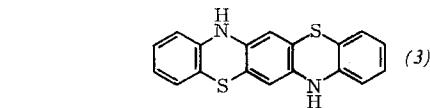
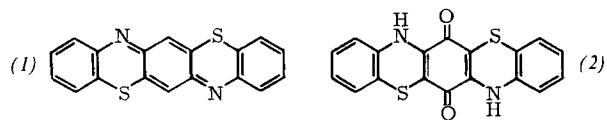
Von Dr. O. Christmann

Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., Ludwigshafen am Rhein

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

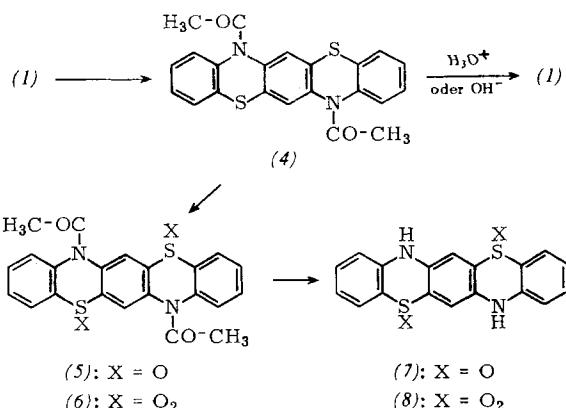
Während Triphendithiazin (1) [1] und 7.14-Dihydro-6,13-dioxo-triphendithiazin (2) [2, 3] sowie Derivate dieser Grundkörper [1, 2] bekannt sind, wurden Verbindungen vom Typ des 7.14-Dihydro-triphendithiazins (3) bisher nicht beschrieben. Versuche zur Synthese [4] blieben erfolglos.

Verbindungen des Typs (3) unterscheiden sich vor allem durch einen benzoiden mittleren Ring von den tieffarbigen,

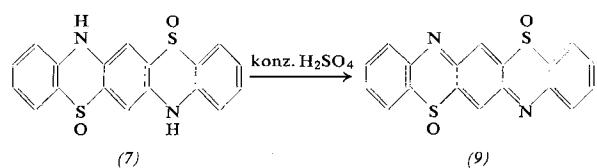


chinoiden Systemen (1) und (2). (2) und seine Abkömmlinge ergeben zwar unter reduzierenden Bedingungen Hydrochinone, die aber durch den Luftsauerstoff sofort wieder zu den Chinonen oxydiert werden [3].

Durch reduzierende Acetylierung von Triphendithiazin (1) mit Zink in Eisessig/Acetanhydrid gelingt es, 7,14-Diacetyl-triphendithiazin (4) herzustellen. Es geht bei der Entacylierung in saurem oder basischem Milieu sofort in die chinoide Ausgangsverbindung (1) über. Man gewinnt stabile Vertreter des benzoiden Typs (3), wenn man (4) in Eisessig mit 30-proz. H₂O₂ zu 7,14-Diacetyl-triphendithiazin-bis-[S-oxyd] (5) oder -[S-dioxyd] (6) oxydiert. Die Entacylierung der S-Oxyde (5) und (6) mit NaOH/N-Methylpyrrolidon führt über orange-farbene Alkalialse zu dem zitronengelben 7,14-Dihydro-triphendithiazin-bis-[S-oxyd] (7) bzw. -[S-dioxyd] (8). (7) und (8) sind sehr stabile, in organischen Lösungsmitteln extrem schwer lösliche Verbindungen, deren Verhalten an Chinacridon erinnert.



Die Verbindungen (7) und (8) unterscheiden sich charakteristisch durch ihr Verhalten in Schwefelsäure. Während sich (8) unverändert aus konzentrierter Schwefelsäure umfällen läßt, geht das gelbe (7) über ein dunkelblaues Sulfat in eine violette Verbindung über. Sämtliche bisherigen Untersuchungsergebnisse sprechen für eine Umwandlung des benzoiden Systems (7) in die energetisch günstigere chinoide Form (9).



Eingegangen am 27. Februar 1964 [Z 679]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Brit. Pat. 698200 (20. Febr. 1951), Imperial Chemical Industries, Erf.: R. J. Fielden u. D. G. Wilkinson; Chem. Abstr. 48, 7313 (1954).

[2] R. Shibata, Technol. Rep. Tōhoku Imp. Univ. Sendai, Japan 7, 53 (1928); Chem. Zbl. 1928, I, 2619.

[3] K. Fries, W. Pense u. O. Peeters, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1398 (1928).

[4] K. J. Farrington u. W. K. Warburton, Austral. J. Chem. 10, 502 (1957).