

# Bildung von Bis-( $\beta$ -chlor- $\beta$ -alkoxyäthyl)-sulfoxyden durch Addition von Thionylchlorid an Enoläther

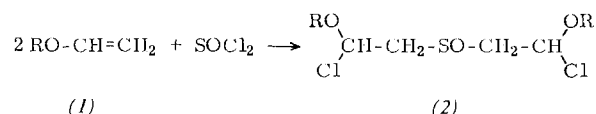
Von Dr. F. Effenberger und cand. chem. J. Daub

Institut für Organische Chemie und  
Organisch-Chemische Technologie der TH Stuttgart

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

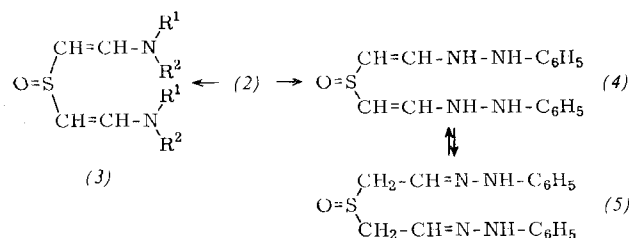
2-Chlor-2-äthoxy-äthansulfonsäurechlorid wurde als unbeständiges Additionsprodukt von Thionylchlorid an Vinyläther beschrieben [1].

Wir erhielten bei der Umsetzung von Thionylchlorid mit Enoläthern (1) im Molverhältnis 1:3 Bis-( $\beta$ -chlor- $\beta$ -alkoxyäthyl)sulfoxyde (2).



Aus absolutem Äther als Lösungsmittel bei der Umsetzung kristallisieren die Sulfoxyde (2) als farblose Verbindungen. Sie lassen sich gut aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisieren ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , Ausb. 97 %,  $\text{Fp} \approx 20^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\text{R} = \text{sek. C}_4\text{H}_9$ , Ausb. 80 %,  $\text{Fp} = 30\text{--}32^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ , Ausb. 90 %,  $\text{Fp} = 41\text{--}43^\circ\text{C}$  (Zers.)).

Mit sekundären Aminen entstehen aus (2) die Verbindungen (3) ( $\text{R}^1\text{--R}^2 = (\text{CH}_2)_5$ ,  $\text{Fp} = 78\text{--}80^\circ\text{C}$ ;  $\text{R}^1\text{--R}^2 = (\text{CH}_2)_2\text{--O--}(\text{CH}_2)_2$ ,  $\text{Fp} = 79\text{--}81^\circ\text{C}$ ), mit Phenylhydrazin bildet sich (4) ( $\text{Fp} = 118\text{--}120^\circ\text{C}$ ), das auch als (5) vorliegen kann.



Tertiäre Amine spalten aus (2) ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) Chlorwasserstoff ab. Als Summenformel der entstehenden Verbindung ergibt sich  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ ; ihre Struktur ist noch nicht geklärt.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 649]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] H. E. Simmons, D. C. Blomstrom u. R. D. West, J. Amer. chem. Soc. 84, 4782 (1962).

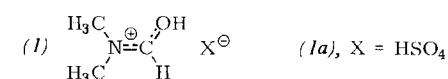
## Dimethylformamid-oniumsalze

Von Dr. H. Machatzke und Dr. E. Siegel

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

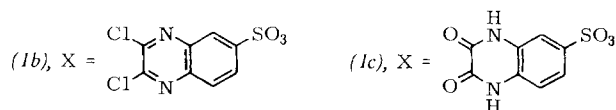
Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

In konzentrierter Schwefelsäure wird Dimethylformamid am Sauerstoff protoniert (1a) [1].



In Substanz waren Salze des Dimethylformamids bisher nicht bekannt. Wir fanden, daß 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfonsäure und 2,3-Dihydroxychinoxalin-6-sulfonsäure mit Dimethylformamid gut kristallisierende, stabile Oniumsalze (1b) bzw. (1c) bilden.

Hierzu löst man 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfochlorid [2] oder 2,3-Dihydroxychinoxalin-6-sulfochlorid [3] in absolu-



tem Dimethylformamid. Nach Zugabe molarer Mengen Wasser tritt starke Erwärmung auf und nach kurzer Zeit fällt (1b) ( $\text{Fp} = 130\text{--}131^\circ\text{C}$ , 85 % Ausbeute) bzw. (1c) ( $\text{Fp} = 232\text{--}234^\circ\text{C}$  (Zers.), 95 % Ausbeute) in farblosen Kristallen aus. (1c) kristallisiert mit einem Molekül  $\text{H}_2\text{O}$ .

(1b) ist frei von ionogenem Chlor; Bildung, Eigenschaften und Reaktionen der Verbindungen sprechen für eine salzartige Konstitution (1) und schließen eine isomere O-Acylverbindung des Dimethylformamids, wie sie in Vilsmeier-Addukten vorliegt [4], aus.

Die Verbindungen (1b) und (1c) sind unlöslich in Äther, sehr leicht und unter Freisetzung der molaren Menge Säure in Wasser löslich; (1b) läßt sich aus absolutem Äthanol, Chloroform, Dimethylformamid und Aceton umkristallisieren sowie aus seiner Lösung in Thionylchlorid mit Äther ausfällen.

Mit NaJ in absolutem Dimethylformamid bilden (1b) und (1c) momentan die schwerlöslichen Natriumsalze der zugrundeliegenden Chinoxalinsulfonsäuren. Aus der Acetonlösung von (1b) fällt mit Anilin sofort das Aniliniumsalz der 2,3-Dichlorchinoxalinsulfonsäure aus. Mercaptobenzthiazol reagiert mit (1b) in Aceton unter Bildung von 2-Chlor-3-(2'-mercaptobenzthiazolyl)-chinoxalinsulfonsäure.

Die IR-Spektren von (1b) und (1c) weisen bei  $1680 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Absorption auf, die in den Frequenzbereich der  $\text{N}=\text{C}$ -Schwingungen fällt [5].

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 685]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Fraenkel u. C. Franconi, J. Amer. chem. Soc. 82, 4478 (1960).

[2] Belg. Pat. 613 586 (7. Febr. 1961) (S. 16), Farbenfabriken Bayer, Erf.: E. Siegel u. K. Sasse; Belg. Pat. 617 695 (16. Mai 1961) (S. 12) Ciba.

[3] Aus 2,3-Dihydroxychinoxalin und Chlorsulfonsäure bei  $70^\circ\text{C}$  und Austragen des Reaktionsproduktes auf Eis;  $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$  (Zers.).

[4] H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).

[5] H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959).

## Synthese von Ribodinucleotiden mit 3'-endständiger Phosphatgruppe

Von Dr. D. Söll und Prof. Dr. H. G. Khorana

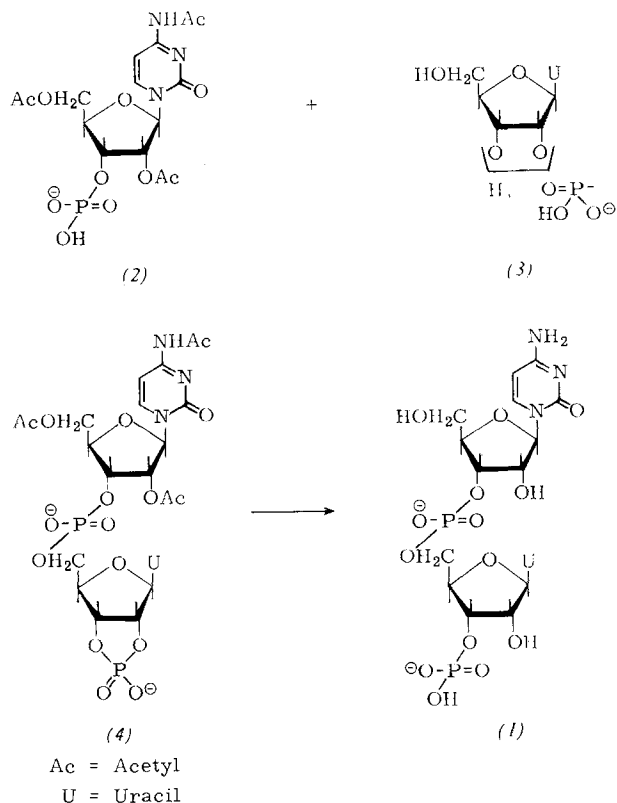
Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin,  
Madison, Wisconsin (USA)

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Ribodinucleotide mit 3'-endständiger Phosphatgruppe können chemisch zu Ribopolynucleotiden polymerisiert werden, die für die experimentelle Analyse des Aminosäurecodes der Proteinbiosynthese wichtig sind.

Wir beschreiben am Beispiel des CpUp (1) die bisher einfachste und erfolgreichste Methode zur Gewinnung von Dinucleotiden mit 3'-endständiger Phosphatgruppe. 0,1 mMol N.2'.5'-Triacetyl-cytidin-3'-phosphat (2) [1] wird mit 0,1 mMol Uridin-3'(2')-phosphat (3) in Pyridin mit Hilfe von 1,5 mMol Dicyclohexylcarbodiimid kondensiert. Bei der anschließenden Säurebehandlung (Dowex-50-H) werden die gebildeten N-Phosphorylharnstoffe [2] gespalten. Das so entstandene N.2'.5'-Triacetyl-cytidylyl-3'  $\rightarrow$  5'-uridin-3'(2')-phosphat wird mit Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von Triäthylamin in das endständige 2'.3'-Cyclophosphat (4) übergeführt. Behandlung von (4) mit Ribonuclease bei  $\text{pH} = 7$  ergibt N.2'.5'-Triacetyl-cytidylyl-3'  $\rightarrow$  5'-uridin-3'-phosphat.

Im folgenden Schritt wird das Enzym mit einem Ionenaustauscherharz (Dowex-50X2-pyridinium) aus dem Gemisch entfernt. Durch Abspalten der Acetylgruppen mit 7 N  $\text{NH}_3$  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  $\text{C}(3')\text{--C}(5')$ -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. Sorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 28, 2415 (1963).

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

[5] D. H. Rammler, 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]

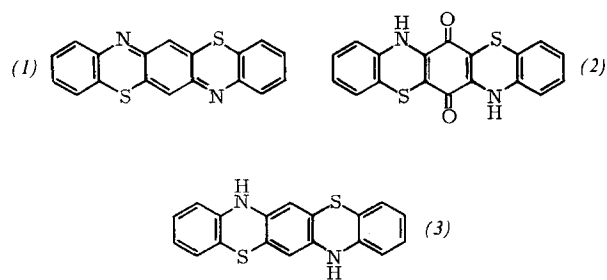
Von Dr. O. Christmann

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

Herrn Professor H. Brederick zum 60. Geburtstag gewidmet

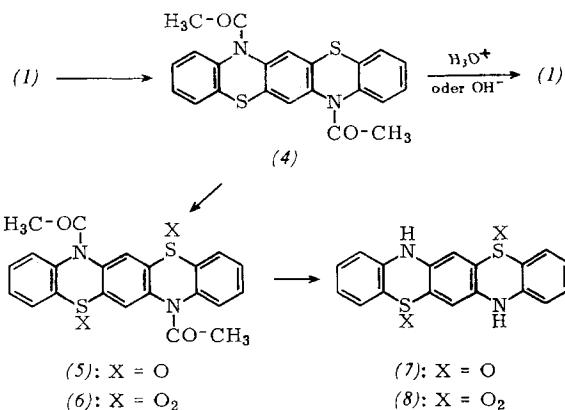
Während Triphenndithiazin (1) [1] und 7.14-Dihydro-6.13-dioxo-triphenndithiazin (2) [2,3] sowie Derivate dieser Grundkörper [1,2] bekannt sind, wurden Verbindungen vom Typ des 7.14-Dihydro-triphenndithiazins (3) bisher nicht beschrieben. Versuche zur Synthese [4] blieben erfolglos.

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

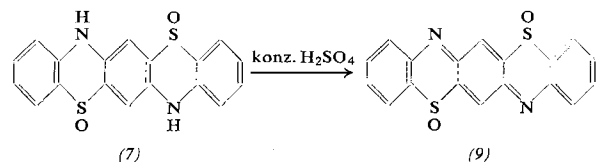


chinoiden Systemen (1) und (2). (2) und seine Abkömmlinge ergeben zwar unter reduzierenden Bedingungen Hydrochinone, die aber durch den Luftsauerstoff sofort wieder zu den Chinonen oxydiert werden [3].

Durch reduzierende Acetylierung von Triphenndithiazin (1) mit Zink in Eisessig/Acetanhydrid gelingt es, 7.14-Diacetyl-triphenndithiazin (4) herzustellen. Es geht bei der Entacetylierung in saurem oder basischem Milieu sofort in die chinoiden Ausgangsverbindung (1) über. Man gewinnt stabile Vertreter des benzoiden Typs (3), wenn man (4) in Eisessig mit 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu 7.14-Diacetyl-triphenndithiazin-bis-[S-oxyd] (5) oder -[S-dioxyd] (6) oxydiert. Die Entacetylierung der S-Oxyde (5) und (6) mit  $\text{NaOH}$ /N-Methylpyrrolidon führt über orangefarbene Alkalisalze zu dem zitronengelben 7.14-Dihydro-triphenndithiazin-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 chinoiden 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. Tôhoku 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).