Bildung von Bis-(β-chlor-β-alkoxyäthyl)-sulfoxyden durch Addition von Thionylchlorid an Enoläther

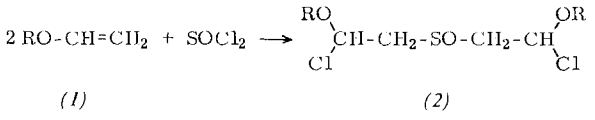
Von Dr. F. Effenberger und cand. chem. J. Daub

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

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

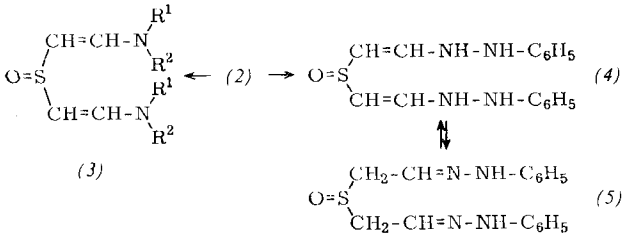
2-Chlor-2-äthoxy-äthansulfinsäurechlorid wurde als unbeständiges Additionsprodukt von Thionylchlorid an Vinyläther beschrieben [1].

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



Aus absolutem Äther als Lösungsmittel bei der Umsetzung kristallisieren die Sulfoxyde *(2)* als farblose Verbindungen. Sie lassen sich gut aus CCl_4 umkristallisieren (R = C_2H_5, Ausb. 97 %, Fp ≈ 20 °C (Zers.); R = sek. C_4H_9, Ausb. 80 %, Fp = 30–32 °C (Zers.); R = n-C_4H_9, Ausb. 90 %, Fp = 41–43 °C (Zers.)).

Mit sekundären Aminen entstehen aus *(2)* die Verbindungen *(3)* (R^1–R^2 = $(CH_2)_5$, Fp = 78–80 °C; R^1–R^2 = $(CH_2)_2$–O–$(CH_2)_2$, Fp = 79–81 °C), mit Phenylhydrazin bildet sich *(4)* (Fp = 118–120 °C), das auch als *(5)* vorliegen kann.



Tertiäre Amine spalten aus *(2)* (R = C_2H_5) Chlorwasserstoff ab. Als Summenformel der entstehenden Verbindung ergibt sich $C_8H_{14}O_3S$; 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).

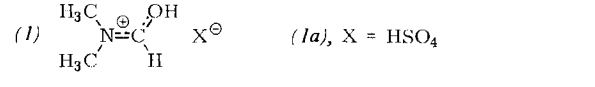
Dimethylformamid-oniumsalze

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

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

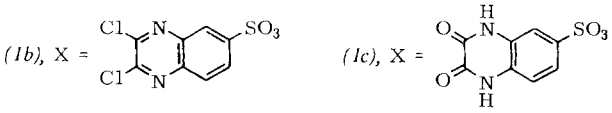
Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

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 absolutem Dimethylformamid. Nach Zugabe molarer Mengen Wasser tritt starke Erwärmung auf und nach kurzer Zeit fällt *(1b)* (Fp = 130–131 °C, 85 % Ausbeute) bzw. *(1c)* (Fp = 232–234 °C (Zers.), 95 % Ausbeute) in farblosen Kristallen aus. *(1c)* kristallisiert mit einem Molekül H_2O.



(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 Vilsmeyer-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 cm^{-1} eine starke Absorption auf, die in den Frequenzbereich der N=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. 613586 (7. Febr. 1961) (S. 16), Farbenfabriken Bayer, Erf.: *E. Siegel* u. *K. Sasse*; Belg. Pat. 617695 (16. Mai 1961) (S. 12) Ciba.

[3] Aus 2.3-Dihydroxychinoxalin und Chlorsulfonsäure bei 70 °C und Austragen des Reaktionsproduktes auf Eis; Fp >300 °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′ → 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 pH = 7 ergibt N.2′.5′-Triacetyl-cytidylyl-3′ → 5′-uridin-3′-phosphat.