

Secalonsäure, welches die Methylgruppe trägt, die in (3) gezeigte absolute Konfiguration. Da das Proton am Carbinol-Kohlenstoff C-5 im KMR-Spektrum (in Pyridin) bei $\delta = 4,18$ (Tetramethylsilan = 0) ein Dublett mit $J = 9$ Hz bildet, steht das Proton an C-5 trans-diaxial zum Methin-Proton an C-6. Damit ist die Hydroxygruppe als trans-diäquatorial zur Methylgruppe festgelegt. Die Konfiguration der Methoxycarbonyl-Gruppe ergibt sich aus dem Massenspektrum und der Rotationsdispersion der Secalonsäuren A und B. Fast spiegelbildliche Cotton-Effekt-Kurven [6] mit ungewöhnlich hohen Extremwerten für Secalonsäure A ($[\alpha]_{246}^{22} = 133\,000^\circ$) und Secalonsäure B ($[\alpha]_{246}^{22} = -115\,000^\circ$) in Chloroform zeigen [7], daß sich die beiden Diastereomeren in der Konfiguration an einer Ringverknüpfung, also an der angularen Methoxycarbonyl-Gruppe, unterscheiden. In der Secalonsäure A (3) muß die Methoxycarbonyl-Gruppe die weniger stabile cis-quasiamiale Position zur benachbarten Hydroxygruppe haben, da sie beim Elektronenbeschluß im Massenspektrometer leichter abgespalten wird [7] (das Fragment $M-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ist, bezogen auf das Molekül-Ion, 2,7 mal intensiver als bei der Secalonsäure B) [8].

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 710]

- [1] Mutterkorn-Farbstoffe, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: B. Franck u. E. M. Gottschalk, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964), im Druck.
- [2] B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).
- [3] B. Franck u. G. Baumann, Chem. Ber. 96, 3209 (1963).
- [4] J. W. Apsimon, A. J. Corran, N. G. Creasey, W. Marlow, W. B. Whalley u. K. Y. Sim, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 313.
- [5] Stabile, an C-9 epimere Umwandlungsprodukte, wie sie von W. B. Whalley et al. [4] angenommen werden, kann es daher nicht geben.
- [6] Gemessen von S. Shibata, Tokio.
- [7] Vgl. C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill, New York 1960, S. 64; H. G. Leemann u. S. Fabbri, Helv. chim. Acta 42, 2696 (1959).
- [8] Vgl. K. Biemann: Mass Spectrometry. McGraw-Hill, New York 1962, S. 144.

Neue Synthese von Pyrrol-2-carbonsäure-Derivaten

Von Prof. Dr. G. Kresze und Dipl.-Chem. J. Firl

Organisch-chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Durch Diensynthese von Butadienkarbonsäureestern (1) mit Nitrosobenzolen in CH_2Cl_2 erhält man die 1,2-Oxazin-Derivate (2), die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum hinterbleiben. Beim Umsatz von (1) mit 1-Chlor-1-nitrosocyclohexan in Äthanol fallen die Hydrochloride (3) aus (Tabelle 1). Verbindungen wie (2) und (3), die an C-6 ein acides H-Atom besitzen, gehen mit Basen, am besten jedoch durch Chromatographieren aus einem wasserfreien, un-

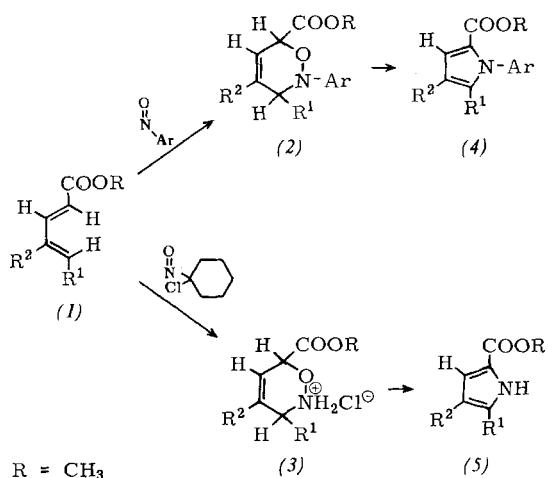


Tabelle 1. Substituenten und Eigenschaften der Verbindungen (2), (3), (4) und (5).

Verb.	R ¹	R ²	Ar	Fp [°C]	Ausb. [%]	Verb.	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
(2a)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	58 [b]	93	(4a)	39 [c]	76
(2b)	CH ₃	H	p-ClC ₆ H ₄	63 [b]	92	(4b)	83 [b]	79
(2c)	H	H	p-ClC ₆ H ₄	74 [b]	83	(4c)	90 [b]	80
(2d)	C ₆ H ₅	H	p-ClC ₆ H ₄	85 (Zers.)	55 [d]	(4d)	145 [b]	77
(2e)	CH ₃	Br	p-ClC ₆ H ₄	[b], [e]	74	(4e)	89 [b]	55
(3a)	H	H		[f]	92	(5a)	74 [c]	85
(3b)	CH ₃	H		[f]	72	(5b)	101 [c]	88

[a] Bezogen auf die Ausgangsaddukte; bei (4e) auf (1).

[b] Aus Hexan.

[c] Sublimiert.

[d] Daneben 35 % des isomeren Addukts.

[e] Zur Pyrrolsynthese diente das Rohprodukt.

[f] Die Hydrochloride wurden in die freien Basen umgewandelt und diese ohne Reinigung verwendet.

polaren Lösungsmittel (Benzol, CCl_4) an etwa der 10-fachen Menge neutralem Aluminiumoxyd (Woelm, Aktivität 1) unter Wasserabspaltung in die Pyrrol-2-carbonsäure-Derivate (4) bzw. (5) über (Tabelle 1). Die Produkte fallen in hoher Reinheit an. Es ist möglich, die Rohprodukte der Dien-synthese direkt zur Wasserabspaltung einzusetzen.

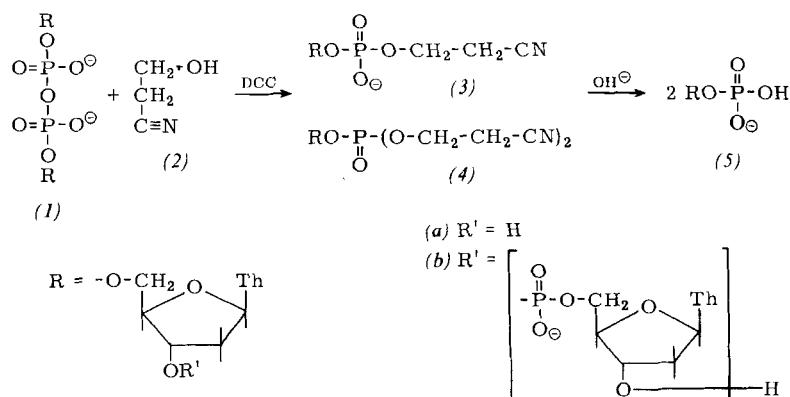
Eingegangen am 9. März 1964 [Z 704]

Selektive Hydrolyse von Pyrophosphat-Bindungen neben Phosphorsäurediester-Bindungen in Polynucleotiden

Von Dr. H. Schaller

Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin
Madison, Wis. (USA)
und Max-Planck-Institut für Virusforschung, Tübingen

Dinucleosidpyrophosphate (1a) können durch Reaktion mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 2-Cyanäthanol (2) und alkalische Hydrolyse der entstehenden Phosphorsäuredi- und -triester, (3a) bzw. (4a), zu 2 Mol Mononucleotid (5a) gespalten werden [1].



Diese Methode eignet sich auch zur selektiven Hydrolyse von Pyrophosphat-Bindungen in Polynucleotiden (1b), wie sie am Ende einer Polymerisation mit DCC [2] oder ähnlichen Reagentien vorliegen. Die zweifach veresterten Phosphatgruppen in der Polynucleotidkette werden zwar zum Teil ebenfalls verestert, jedoch bei der Alkalibehandlung unverändert zurückhalten, da die β -Eliminierung der Cyanäthylgruppe aus dem Triester sehr rasch verläuft [1].

Zu einem Polymerisationsansatz von Thymidylsäure (2 mMol) mit DCC (4 mMol) in Dimethylformamid (0,9 ml) und Pyridin (0,1 ml), wurden nach Ende der Reaktion 20 mMol (2) und 5 mMol DCC gegeben. Nach 3 Tagen wurde wie üblich aufgearbeitet [3] und zusätzlich mit NH_3 (10 h, 25 °C) behan-