

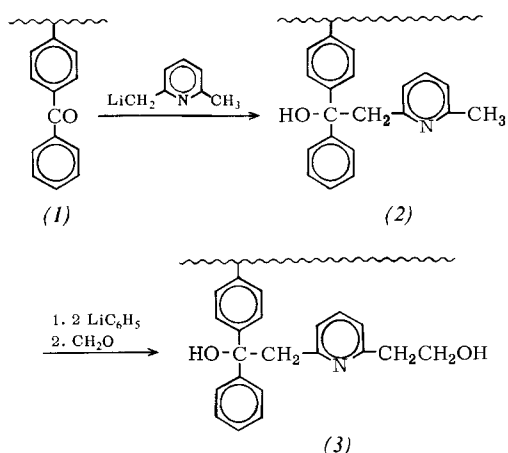
- [1] F. Sladky, *Angew. Chem.* 81, 330 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 373 (1969).
 [2] F. Sladky, *Angew. Chem.* 81, 536 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 523 (1969).
 [3] F. Sladky, P. A. Bulliner u. N. Bartlett, *J. chem. Soc. A* 1969, 2179.
 [4] F. Sladky, P. A. Bulliner, N. Bartlett, B. G. DeBoer u. A. Zalkin, *Chem. Commun.* 1968, 1048.
 [5] N. Bartlett u. F. Sladky, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5316 (1968).

Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten an einem polymeren Träger mit 2-(α -Pyridyl)-äthanol als funktioneller Gruppe

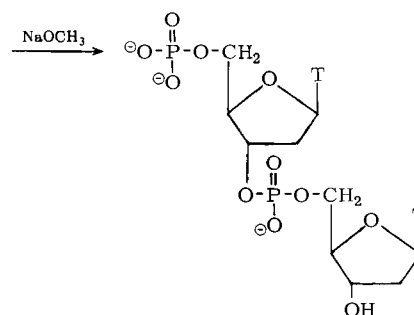
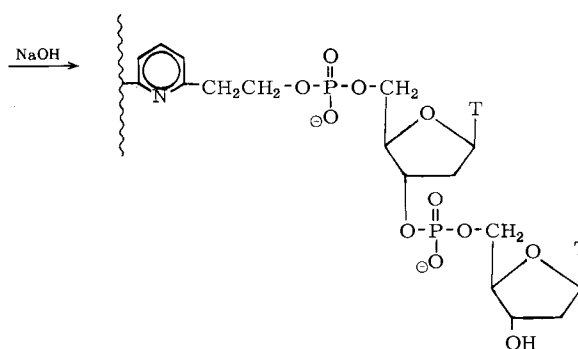
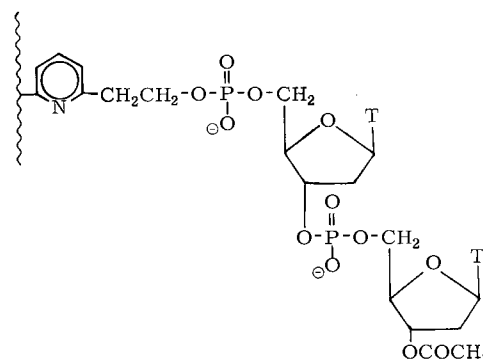
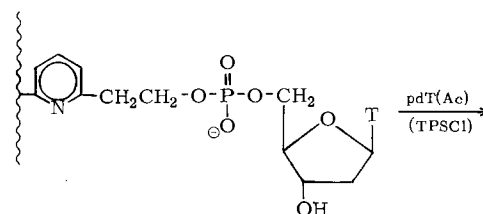
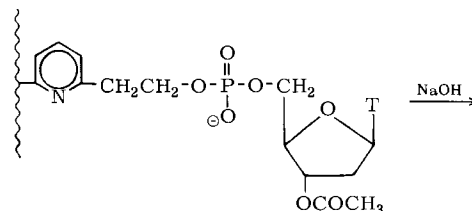
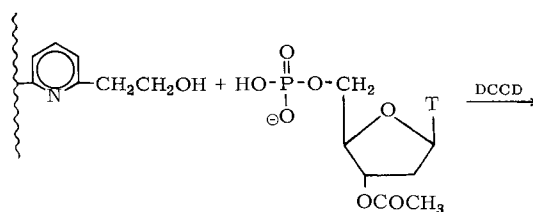
Von Wolfgang Freist und Friedrich Cramer^[*]

Bei Synthesen von Oligonucleotiden an polymeren Trägern wurden die Nucleotide meist über die 5'-OH-Gruppe mit dem Polymeren verknüpft, so daß man nach Abspaltung vom Träger Oligonucleotide mit freier 5'-OH-Gruppe erhielt^[1]. Die Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten ist bisher nur an einem Träger bis zum Trinucleotid beschrieben worden^[2].

Wir haben einen neuen polymeren Träger für die Synthese von Oligonucleotid-5'-phosphaten dargestellt, der die 2-(α -Pyridyl)äthanol-Gruppierung als „Phosphataufhänger“ (vgl.^[3]) in einem zu 6% vernetzten, makroporösen Polystyrol enthält. Das zu 23% benzylierte Polystyrol (1) wird zunächst mit einem Gemisch aus äquivalenten Mengen Phenyllithium und 2,6-Lutidin umgesetzt, wobei Lutidyllithium an die CO-Gruppe addiert wird (2). Zu (2) gibt man dann zwei Äquivalente Phenyllithium, so daß außer den H-Atomen der Hydroxygruppen noch eines in den Seitenketten der Pyridinringe gegen Lithium ausgetauscht werden kann, und setzt anschließend mit Formaldehyd um (3)^[**]. Etwa 20% der Phenylgruppen des Trägers werden so in funktionelle Gruppen umgewandelt.



Zur Synthese von Oligothymidylsäuren wurde der Träger in Pyridin durch Umsetzung mit 3'-O-Acetylthymidin-5'-phosphat und Dicyclohexylcarbodiimid (DCCD) mit 0.2 mmol Nucleotid pro g Polymerem beladen^[***], die 3'-O-Acetylgruppen mit 2 N NaOH/Pyridin (1:1) abgespalten und unter Einwirkung von 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonsäurechlorid (TPSCl) mit 3'-O-Acetylthymidin-5'-phosphat kondensiert^[***]. Die Abspaltung der Nucleotide vom Träger gelang mit 2 N NaOCH₃ in Methanol/Pyridin (1:1). Oligothymidylsäuren wurden so bis zum Hexanucleotid synthetisiert.



T = Thymin

Tabelle 1. Ausbeuten der einzelnen Kondensationsschritte [a], bezogen auf die vorhergehende Stufe.

(pdT) ₂	(pdT) ₃	(pdT) ₄	(pdT) ₅	(pdT) ₆
35 %	50 %	78 %	33 %	38 %

[a] Reaktionszeit 15 Std., fünf- bis zehnfacher Überschuß an Phosphatkomponente.

Eingegangen am 24. Februar 1970 [Z 174]

[*] Dr. W. Freist und Prof. Dr. F. Cramer
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[**] Wir nehmen an, daß sich bevorzugt die Methylgruppe umsetzt.

[***] Die tertiäre OH-Gruppe der Benzhydrol-Gruppierung bildet unter diesen Bedingungen keine Phosphorsäureester.

[1] H. Hayatsu u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 88, 3182 (1966); 89, 3880 (1967); F. Cramer u. H. Köster, Angew. Chem. 80, 488 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 473 (1968); L. R. Melby u. D. R. Strobach, J. Amer. chem. Soc. 89, 450 (1967); J. org. Chemistry 34, 421 (1969).

[2] G. M. Blackburn, M. J. Brown u. M. R. Harris, J. chem. Soc. (London) C 1967, 2438.

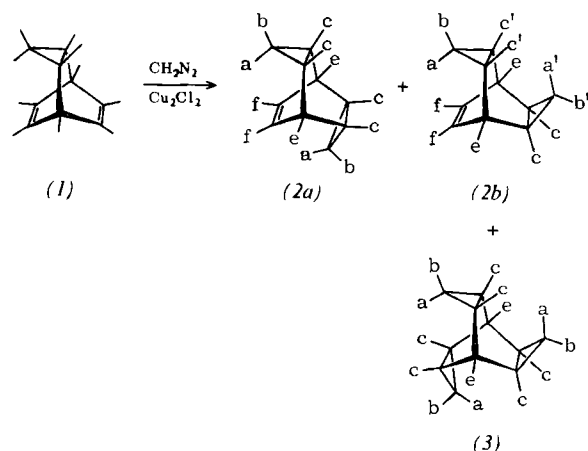
[3] Vgl. W. Freist, R. Helbig u. F. Cramer, Chem. Ber., 103, 1032 (1970).

„Trishomobarrelen“ und „Trishomobullvalen“

Von Armin de Meijere und Christian Weitmeyer^[*]

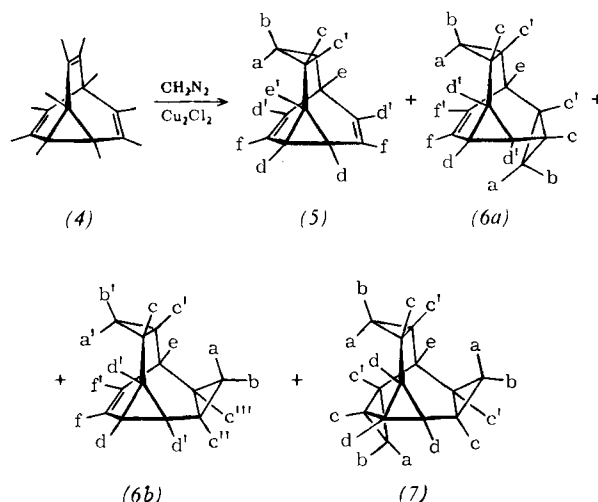
Die Stabilisierung eines Carboniumions durch α -ständige Cyclopropylgruppen ist vielfach belegt^[1]. In diesem Zusammenhang verdienen die hochsymmetrischen Verbindungen „Trishomobarrelen“ (3)^[2a] und „Trishomobullvalen“ (7)^[2b] Interesse, weil sie ringfixierte Tricyclopropylmethyl-Systeme^[3] sind. Ihre Brückenkopf-Reaktivitäten sollten demzufolge eine Sonderstellung einnehmen^[4]. Die Synthese dieser neuartigen Kohlenwasserstoffe möchten wir mitteilen^[5].

„Homobarrelen“ (1)^[6] wurde mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid umgesetzt. Durch präparative Gaschromatographie konnten neben (1) (1 %) die isomeren „Bishomobarrelene“ (2a) (46 %) und (2b) (25 %) sowie das „Trishomobarrelen“ (3) (27 %) isoliert werden.



Analog lieferte die durch Kupfer(I)-chlorid katalysierte Umsetzung von Bullvalen^[7] (4) mit Diazomethan ein Gemisch von (4) (14 %), „Homobullvalen“ (5) (33 %), zwei isomeren „Bishomobullvalenen“ (6a) (15 %) und (6b) (27 %) sowie „Trishomobullvalen“ (7) (10 %).

Die Zuordnung der Strukturen stützt sich im wesentlichen auf die spektroskopischen Befunde. Eine Unterscheidung von (2a) und (2b) ist nach den NMR-Spektren aufgrund des weitreichenden Abschirmungseffektes der Cyclopropanringe auf die olefinischen Protonen^[8] möglich. In (2a) wirken zwei Cyclopropanringe in dieser Weise auf die olefinischen Protonen; dementsprechend erscheint ihr Signal nach $\tau = 4.73$ verschoben gegenüber $\tau = 4.06$ bei (2b) und $\tau = 3.54$ für die nicht zusätzlich abgeschirmten olefinischen Protonen in (1)^[6].



Das „Homobullvalen“ (5)^[9] ist wegen seines Homotropiliden-Systems ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen, wie durch das NMR-Spektrum bestätigt wird. Die Isomeren (6a) und (6b) können analog (2a) und (2b) unterschieden werden. Wegen der gegenüber dem Barrelen-System „einseitig aufgeweiteten“ Struktur dieser Moleküle wirken die beiden Cyclopropanringe in (6a) nur auf eines der beiden olefinischen Protonen abschirmend ($\tau = 5.00$ für H^f und $\tau = 4.32$ für $H^{f'}$), während in (6b) dieser Effekt wiederum wesentlich kleiner ist ($\tau = 4.32 - 4.72$ für H^f und $H^{f'}$).

Die gleichsinnige Anordnung aller drei Cyclopropanringe in (3)^[9] und (7)^[9] wird bereits durch die Betrachtung von Molekülmodellen nahegelegt. Sie wird bewiesen durch die Verhältnisse der NMR-Signalintensitäten [(3): $H^a:H^c:H^b = 3:6:3$; (7): $H^a:(H^c + H^d):H^b = 3:9:3$], für (3) zusätzlich durch das relativ linienarme IR-Spektrum, das nur mit der hochsymmetrischen Struktur [Punktgruppe C_{3h} für (3)] vereinbar ist.

Eingegangen am 2. März 1970 [Z 180]

[*] Dr. A. de Meijere und cand. chem. C. Weitmeyer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Literaturhinweise hierzu s. in [4a].

[2] Systematischer Name: a) Pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]undecan; b) Hexacyclo[4.4.3.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}.0^{11,13}]tridecan.

[3] H. A. Hart u. J. M. Sandri, J. Amer. chem. Soc. 81, 320 (1959); H. A. Hart u. P. A. Law, ibid. 84, 2462 (1962); 86, 2957 (1964); H. S. Tremper u. D. D. Shillady, ibid. 91, 6341 (1969).

[4] a) P. von R. Schleyer u. V. Buss, J. Amer. chem. Soc. 91, 5880 (1969); b) J. C. Martin u. B. R. Ree, ibid. 91, 5882 (1969).

[5] Über ein mehrfach substituiertes Derivat des „Trishomobarrelen“ berichteten H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, Angew. Chem. 81, 902 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 883 (1969).

[6] J. Daub u. P. von R. Schleyer, Angew. Chem. 80, 446 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 468 (1968).

[7] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

[8] K. Tori u. K. Kitahonoki, J. Amer. chem. Soc. 87, 386 (1965).

[9] Von dieser Verbindung wurden befriedigende C,H-Analysenwerte erhalten.

Reaktionen von 2,2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran mit Ketonen. Synthese von 1,3-Dioxo-4-penten und deren Enoläthern

Von Hans-Jürgen Bestmann und Rolf W. Saalfrank^[*]

2,2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (1)^[1] reagiert mit Fluoren (2) in einer Wittig-Reaktion zum Allen (3), das sofort zu (4) dimerisiert (Fp = 184 °C, Ausb. 65 %). Die Struktur von (4) wurde durch Abbau-Reaktionen gesichert.