

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 20 g TeCl_4 in 1 l CH_2Cl_2 und 0.5 l CS_2 läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur während 4–5 Std. 20 g „Rohsulfan“^[3] in 0.5 l CS_2 tropfen. Es scheiden sich ≈ 18 g Cl_2TeS_7 ab; durch Einengen des Filtrates auf 200 ml lassen sich weitere 2 g gewinnen. Zur Reinigung wird aus CS_2 umkristallisiert.

Eingegangen am 24. März 1970 [Z 204]

[*] Prof. Dr. J. Weiss und Dipl.-Chem. M. Pupp
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] 1. Mitteilung über Interchalkogen-Verbindungen.

[1] S. C. Abrahams, Acta crystallogr. 8, 661 (1955); 14, 311 (1961); A. Caron u. J. Donohue, ibid. 18, 562 (1965).

[2] D. E. Sands, J. Amer. chem. Soc. 87, 1395 (1965).

[3] Im wesentlichen H_2S_5 und H_2S_6 ; G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Bd. 1, S. 315 ff, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

Trennungen von Nucleosidgemischen an cytidinhaltigen Polymergelen in DMSO/ CHCl_3 oder Wasser

Von Herbert Schott und Gerd Greber^[*]

Nucleosidtrennungen in DMSO/ CHCl_3 (2 : 3) sind an thym- oder cytidinhaltigen Gelen aufgrund der Basenpaarung nach Watson und Crick möglich^[1]. Wir haben jetzt durch vernetzende Copolymerisation von *N*-Benzoyl-*O*'*O*'-bis(trimethylsilyl)-*O*'-methacryloyl-cytidin mit *N*-Benzoyl-*O*'*O*'-bis(methacryloyl)cytidin^[2] Cytidingele synthetisiert, die in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser quellen und in jedem Baustein einen Cytidinrest tragen. Im Gegensatz zu den mit Tetramethylen-dimethacrylat vernetzten Produkten^[3], in denen nicht jeder Baustein einen Nucleosidrest enthält, gelang an diesen Gelen nicht nur in DMSO/ CHCl_3 , sondern auch in Wasser eine Trennung von Gemischen, die aus je zwei der Nucleoside Adenosin (A), Thymidin (T), Cytidin (C) und Guanosin (G) zusammengesetzt waren (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1. Trennung äquimolarer Nucleosidgemische an einem C-Gel in DMSO/ CHCl_3 (2 : 3) bei Zimmertemperatur. Durchmesser der Säule 1 cm.

Säule Höhe (cm)	Nucleoside	Gesamtmenge		Laufgeschw. (ml/Std.)	Trenneffekt [a]	Elution	
		(mg)	(ml)			1.	2.
43	TG	25	1.25	24	++	T	G
43	AG	25	1.5	24	++	A	G
100	CG	25	1.5	19	++	C	G
100	TC	50	2.5	19	+	T	C
100	AC	25	1.5	19	—	A	C
100	TA	50	1.25	11.5	—	T	A

[a] ++ Annähernd quantitative Trennung; + gute Trennung; — keine Trennung; — geringe Trennung.

Tabelle 2. Trennung äquimolekularer Nucleosidgemische an einem C-Gel in Wasser bei Zimmertemperatur (Säulenmaße 20 cm/2 cm; Gesamtmenge etwa 25 mg).

Nucleoside	Gesamtmenge (ml)	Laufgeschw. (ml/Std.)	Trenneffekt [a]	Elution	
				1.	2.
CG	40	145	++	C	G
TG	40	185	++	T	G
CA	20	165	+	C	A
TA	20	135	+	T	A
AG	40	100	—	A	G
TC	20	200	—		

[a] s. Fußnote [a] in Tabelle 1.

Wie Tabelle 1 zeigt, wird aus Nucleosidgemischen an einem C-Gel in DMSO/ CHCl_3 das nach Watson und Crick komplementäre Guanosin am stärksten retardiert und annähernd quantitativ von den übrigen Nucleosiden getrennt. Dieser Befund sowie die Ergebnisse bei den anderen Nucleosidpaaren lassen sich dadurch erklären, daß die Wasserstoffbrücken zwischen den Basenpaaren unterschiedlich stabil sind^[4]. Es ist bekannt^[5], daß die Paarung von Nucleobasenderivaten in organischen Lösungsmitteln überwiegend durch Wasserstoffbrücken zustandekommt, während in Wasser der Stapel-effekt den höchsten Energieanteil ausmacht. Diese Unterschiede sind verantwortlich dafür, daß am gleichen C-Gel bei gleichen Nucleosidgemischen in DMSO/ CHCl_3 ein anderes Adsorptionsverhalten als in Wasser (Tabelle 2) auftritt.

Beispielsweise wird Adenosin in Wasser so stark am C-Gel adsorbiert, daß eine Adenosin/Guanosin-Trennung in Wasser kaum, dagegen in DMSO/ CHCl_3 annähernd quantitativ gelingt. Aus demselben Grund vertauscht sich die Reihenfolge, mit der A und C eluiert werden, wenn man von DMSO/ CHCl_3 zu Wasser übergeht. In unserem chromatographischen System ist also die Basenpaarung zwischen Cytidin und Guanosin nur dann spezifisch, wenn sie vorwiegend über Wasserstoffbrücken erfolgt, wie dies in DMSO/ CHCl_3 der Fall ist.

Eingegangen am 31. März 1970 [Z 200]

[*] Dipl.-Chem. H. Schott und Doz. Dr. G. Greber
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] G. Greber u. H. Schott, Angew. Chem. 82, 82 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 68 (1970).

[2] H. Schott, G. Greber u. L. Bucsics, Makromolekulare Chem., im Druck.

[3] H. Schott u. G. Greber, Makromolekulare Chem., im Druck.

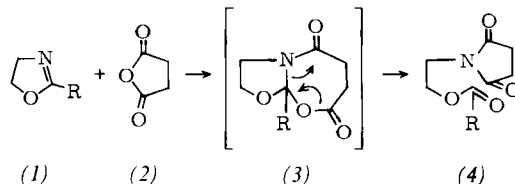
[4] B. Pullman, P. Claverie u. J. Caillet, J. molecular Biol. 22, 373 (1966).

[5] R. A. Newmark u. C. R. Cantor, J. Amer. chem. Soc. 90, 5010 (1968); B. W. Bangerter u. S. C. Chan, Biopolymers 6, 983 (1968); P. O. P. Ts'o, N. S. Kondo, R. K. Robins u. A. D. Broom, J. Amer. chem. Soc. 91, 5625 (1969).

Addition von Maleinsäureanhydrid an 2-Isopropyl-2-oxazolin

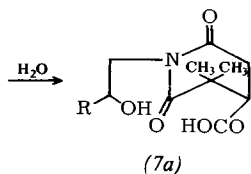
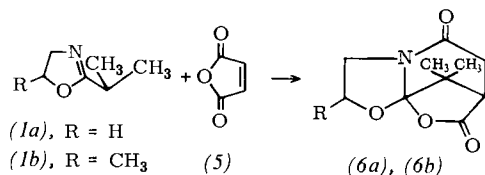
Von Rudolf Nehring und Wolfgang Seeliger^[*]

2-Oxazoline (1) addieren Monocarbonsäureanhydride und -chloride unter Ringöffnung zu 2-Acyloxyäthyl-^[1] bzw. 2-Chloräthyl-*N,N*-diacylaminen^[2]. Mit cyclischen Anhydriden, wie Phthalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid (2)^[3], entstehen *N*-(2-Acyloxyäthyl)phthalimide bzw. -succinimide (4).



Es kann angenommen werden, daß die reaktive^[4] Doppelbindung von (1) die Anhydridgruppe zunächst addiert, wobei im Falle von (2) die Zwischenstufe (3) entstünde. Für die Existenz einer solchen Zwischenstufe (3) wird im folgenden ein starkes Argument geliefert.

Aus Maleinsäureanhydrid (5) und 2-Isopropyl- (1a) bzw. 5-Methyl-2-isopropyl-2-oxazolin (1b) erhielten wir kristalline Additionsprodukte, denen die Strukturen (6a) bzw. (6b) zugeordnet werden müssen.

Von Rudolf Nehring und Wolfgang Seeliger^[*]

Ihre IR-Spektren zeigen bei 1780 cm⁻¹ für gespannte γ-Lactone und bei 1660 cm⁻¹ für sechsgliedrige Lactame Carbonyl-Absorptionsbanden. Auch Elementaranalysen, Molgewichtsbestimmungen und NMR-Spektren entsprechen den Formeln. Bemerkenswert ist die außerordentlich leichte Hydrolyse von (6a) zu (7a), das durch energische Hydrolyse in α,α-Dimethylcarballylsäure und Aminoäthanol übergeht.

11,11-Dimethyl-2,10-dioxo-5-azatricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undecan-6,9-dion (6a)

Eine Lösung von 90,4 g 2-Isopropyl-2-oxazolin (1a) (0,8 mol) in 200 g trockenem 1,2-Dichloräthan wurde unter Rühren in eine Lösung von 78,4 g (0,8 mol) Maleinsäureanhydrid (5) in 600 g trockenem 1,2-Dichloräthan unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eingetropft. Man erwärmte 90 min zum Sieden, destillierte einen Teil des Lösungsmittels ab und ließ erkalten. Es kristallisierten 119 g, nach Einengen der Mutterlauge weitere 9 g (insgesamt 77%) (6a), das nach Waschen mit trockenem Äthylacetat in farblosen Kristallen (Fp = 178–191 °C, Zers.) anfiel.

(6b), Fp = 137–139 °C, wurde analog in 48-proz. Ausbeute gewonnen.

Eingegangen am 8. April 1970 [Z 193a]

[*] Dr. R. Nehring und Dr. W. Seeliger
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

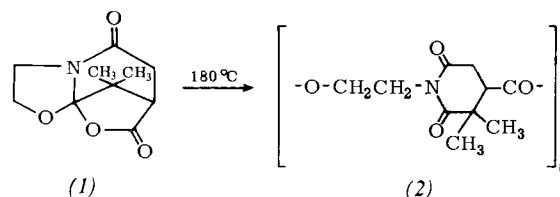
[1] R. C. Elderfield: Heterocyclic Compounds. Wiley, New York 1957, Bd. 5, S. 388.

[2] R. Nehring u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 709, 113 (1967).

[3] S. P. Rowland, US-Pat. 2547494 (1951) und US-Pat. 2547542 (1951), Rohm & Haas Co.

[4] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 875 (1966); R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. 698, 174 (1966).

Das durch Addition von 2-Isopropyl-2-oxazolin an Maleinsäureanhydrid erhaltene 11,11-Dimethyl-2,10-dioxo-5-azatricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undecan-6,9-dion (1) [1] wird bereits ohne Katalysator durch kurzzeitiges Erhitzen (etwa 20 min) unter Feuchtigkeitsausschluß auf etwa 180–200 °C polymerisiert.



Es entsteht Poly[N-(2-hydroxyäthyl)-α,α-dimethyltricarbalyl-(α,γ-imidat)] (2) als hochmolekularer, transparenter Kunststoff, der in einigen Lösungsmitteln wie DMF, Dioxan, DMSO, Äthylenchlorid und Pyridin löslich ist. Die relative Lösungsviskosität betrug etwa 2,0 (1 g in 100 ml Chloroform bei 25 °C).

Im IR-Spektrum verschwindet während der Polymerisation die γ-Lacton-Carbonylbande von (1) (1780 cm⁻¹) zugunsten der bei 1720 cm⁻¹ und 1180 cm⁻¹ auftretenden Esterbanden.

Eingegangen am 8. April 1970 [Z 193b]

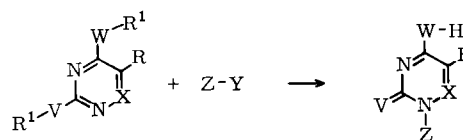
[*] Dr. R. Nehring und Dr. W. Seeliger
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

[1] R. Nehring u. W. Seeliger, Angew. Chem. 82, 448 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 6 (1970).

Allgemeine Synthese von Pyrimidin-nucleosiden^[**]

Von U. Niedballa und Helmut Vorbrüggen^[*]

Für die Synthese von Pyrimidin-nucleosiden^[1] hat die Hilbert-Johnson-Reaktion die größte Bedeutung^[1a]. Dabei werden 2,4-Dialkoxypyrimidine oder die viel einfacher zugänglichen 2,4-Bis(trimethylsilyl)derivate von Uracilen, Cytosinen^[2] und ihren 2-Thioanalogen^[3] mit geschützten 1-Halogenzuk-



R ¹	V	W	R	X	Y	Z	Kat. [a]	t (Std.)	T (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	[α] _D (°)
CH ₃	O	O	J	CH	OAc	2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranose	1.44	4	22	67	183–184	–112.5 [c]
Si(CH ₃) ₃	O	O	C ₂ H ₅	CH	OAc		0.72	48	22	95	159–160	–96.7 [d]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	OAc		0.72	4	22	92	192–194	–71.4 [e]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	OAc		0.72 [k]	4	22	83	192–194	–71.4 [e]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	OAc		1.44 [l]	5	84	83	192–194	–71.4 [e]
Si(CH ₃) ₃	O	O	NO ₂	CH	OAc		0.72	2	22	62	140	–12.2 [d]
Si(CH ₃) ₃	O	O	CH ₃	N	OAc	2,3,5-Tri-O-acetyl-D-ribofuranose [b]	0.72	24	22	77	132–133	–83.5 [f]
Si(CH ₃) ₃	S	NH	H	CH	OAc		1.44	2	22	95	194–195	–36.6 [e]
Si(CH ₃) ₃	S	O	H	N	OCH ₃		1.74	15	22	73	101–103	–44.8 [e]
Si(CH ₃) ₃	S	O	CH ₃	N	OAc	2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-D-glucopyranose	0.72	3	22	83	156–157	–42.2 [g]
Si(CH ₃) ₃	S	O	H	N	OAc		1.44	6	60	79	225	+18.5 [h]
Si(CH ₃) ₃	O	O	C ₂ H ₅	CH	Cl	2-Desoxy-3,5-di-O-p-toluyld-ribofuranose	0.25	2	0	57 [i]	197–198	–90 [c]
Si(CH ₃) ₃	O	O	H	N	Cl	2,3,5-Tri-O-benzyl-D-arabinofuranose	0.33	15	22	42 [j]	123–124	+65 [e]

[a] mmol Katalysator/mmol Zuckerkomponente. Wenn nichts anderes vermerkt, dient SnCl₄ (in 1,2-Dichloräthan) als Katalysator. [b] Gemäß NMR und GC α-:β-Verbindung = 1:4. [c] c = 0,49 in CHCl₃. [d] c = 0,6 in CHCl₃. [e] c = 1 in CHCl₃. [f] c = 0,52 in CHCl₃. [g] c = 0,51 in CHCl₃. [h] c = 1 in Pyridin. [i] Gesamtausbeute 92,7%. [j] Gesamtausbeute 74,3%. [k] SnCl₄ (in CH₃CN) als Katalysator. [l] ZnCl₂ (in 1,2-Dichloräthan) als Katalysator.