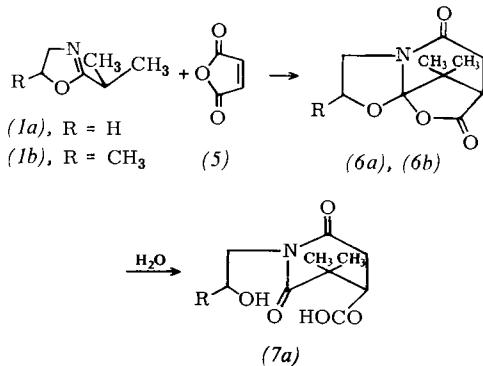


Eine neue Polyimid-Synthese

Von Rudolf Nehring und Wolfgang Seeliger^[*]

Das durch Addition von 2-Isopropyl-2-oxazolin an Maleinsäureanhydrid erhaltene 11,11-Dimethyl-2,10-dioxa-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.



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-dioxa-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

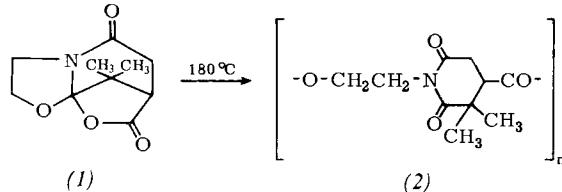
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl

[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).



Es entsteht Poly[N-(2-hydroxyäthyl)- α,α -dimethyltricarballyl-(α,γ -imidat) (2) als hochmolekularer, transparenter Kunststoff, der in einigen Lösungsmitteln wie DMF, Dioxan, DMSO, Äthylchlorid 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

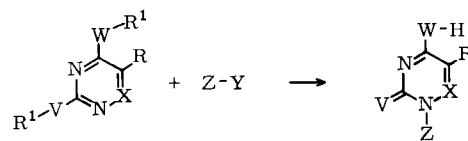
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG
437 Marl

[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-Bistrimethylsilylderivate 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)	[a]D (°)
CH ₃	O	O	J	CH	OAc		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	2,3,5-Tri-O-benzoyl-D-ribofuranose	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		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	2,3,5-Tri-O-acetyl-D-ribofuranose [b]	1.74	15	22	73	101–103	–44.8 [e]
Si(CH ₃) ₃	S	O	CH ₃	N	OAc		0.72	3	22	83	156–157	–42.2 [g]
Si(CH ₃) ₃	S	O	H	N	OAc	2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-D-glucopyranose	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-tolyl-D-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.

kern vorwiegend zu N^1 -Nucleosiden umgesetzt. Die Reaktion wurde bisher meist in der Schmelze (manchmal schlechte Ausbeuten) oder milder durch Erhitzen in Benzol in Gegenwart von Quecksilbersalzen durchgeführt (schwierige Entfernung der Quecksilberionen).

Da es sich bei der Hilbert-Johnson-Reaktion im Prinzip um eine Art von Friedel-Crafts-Reaktion unter Bildung einer C—N-Bindung handelt, arbeiten wir in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen^[4] fanden wir, daß sich die genannten Reagenzien in guten oder sehr guten Ausbeuten unter milden Bedingungen zu N^1 -Nucleosiden umsetzen.

Als Friedel-Crafts-Katalysatoren verwendeten wir mit vergleichbarem Resultat SnCl_4 , ZnCl_2 , TiCl_4 , $\text{BF}_3\text{--}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ und AlCl_3 in 1,2-Dichloräthan, Benzol, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff und Dimethylformamid, bevorzugten aber der einfachen Handhabung halber SnCl_4 in 1,2-Dichloräthan. Dabei lassen sich anstelle der 1-Halogenzucker die einfacher zugänglichen und stabilen 1-Alkoxy- oder 1-Acyloxyderivate der geschützten Zucker einsetzen. Bei einer Substitution der Zuckerkomponente in 2x-Stellung durch eine Acyloxygruppe isolierten wir ausschließlich die β -Anomeren der N^1 -Glykoside, während sich bei den geschützten Derivaten der 2-Desoxy-D-ribose und der D-Arabinose, wie zu erwarten, α , β -Gemische bildeten. Es erwies sich als vorteilhaft, das Pyrimidinderivat in ca. 10-proz. Überschuss einzusetzen; neben einer höheren Ausbeute erhielten wir so ein reineres Produkt, das zumeist spontan kristallisierte.

Die hohen Ausbeuten sowie die Einfachheit des Verfahrens machen nun Pyrimidin-nucleoside auch im technischen Maßstab bequem zugänglich.

Arbeitsvorschrift:

2.5 g (5 mmol) 2,3,5-Tri-*O*-benzoyl-1-*O*-acetylribofuranose (Z—Y) und 1.42 g (5.53 mmol) der 2,4-Bissilylverbindung des 6-Azauracils (R = H, R¹ = Si(CH₃)₃, V = W = O, X = N) wurden in 100 ml 1,2-Dichloräthan 4 Std. bei 22 °C mit 0.42 ml (3.6 mmol) SnCl₄ gerührt. Nach Zusatz von 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung wurde die organische Phase über Kieselgur filtriert, getrocknet (Na₂SO₄) und abgedampft. Der kristalline Rückstand (2.7 g) ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol 2.6 g = 92% 2',3',5'-Tri-*O*-benzoyl-6-azauridin (F_p = 192–194 °C).

Ein gegangen am 8. April 1970 [Z 196]

[*] Dr. U. Niedballa und Dr. H. Vorbrüggen
Experimentelle Forschung Pharma der Schering AG
1 Berlin 65, Müllerstraße 170-172

[**] Nucleosidsynthesen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung:
H. Vorbrüggen u. P. Strehlke, Angew. Chem. 81, 998 (1969);
 Angew. Chem. internat. Edit. 8, 977 (1969).

[1] *J. J. Fox, N. Yung, J. Davoll u. G. B. Brown, J. Amer. chem. Soc.* 78, 2117 (1956); *K. A. Watanabe u. J. J. Fox, J. heterocyclic Chem.* 6, 109 (1969); *J. A. Mikhailopulo, V. I. Gunar u. S. I. Zav'yabov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim.* 1967, 470; *G. T. Rogers, R. S. Shadbolt u. T. L. V. Ulbricht, J. chem. Soc. (London) C* 1969, 203.

[1a] J. Pliml u. M. Prystas, *Advances in Heterocyclic Chemistry* 8, 115.

[2] *T. Nishimura, B. Shimizu u. I. Iwai, Chem. pharmac. Bull. (Japan) 11, 1470 (1963); E. Wittenburg, Z. Chem. 4, 303 (1964).*

[3] H. Vorbrüggen u. P. Strehlke, *Angew. Chem.* 81, 997 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 976 (1969).

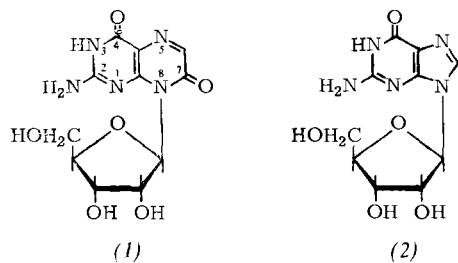
[4] E. Wittenburg, *Chem. Ber.* **101**, 1095 (1968).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Synthese von Pteridin-8-ribosiden

Von Wolfgang Pfleiderer [*]

Die Synthese von Pteridin-8-ribosiden (1), den Strukturanalogen der Purin-nucleoside (2), steht seit mehr als zwölf Jahren im Mittelpunkt unserer Untersuchungen auf dem Pteridinegebiet.



Bei Anwendung der Schwermetallsalzmethoden auf die 7-Oxo-7,8-dihydro-pteridine fand stets eine selektive 7-*O*- und keine *N*-8-Glykosidierung statt^[1]. Das analoge Verhalten der 2-Oxo-dihydro-chinoxaline^[2] und des 2-Pyrazinons^[3] brachte Klarheit in die komplizierten Verhältnisse und lehrte, daß die beobachtete Selektivität bei der Direktglykosidierung des Pteridinsystems unter den angewendeten Bedingungen in erster Linie durch zwei Faktoren — eine sterische Reaktionshinderung sowie die speziellen elektronischen Verhältnisse des Pyrazinsystems, welche einer *O*→*N*-Umglykosidierung entgegenstehen — bestimmt ist.

Die erste eindeutige Synthese eines Pteridin-8-glucosids konnte 1964^[4] realisiert werden, wobei ausgehend vom 4-Amino-6-dimethylamino-pyrimidin schon auf der Pyrimi-

