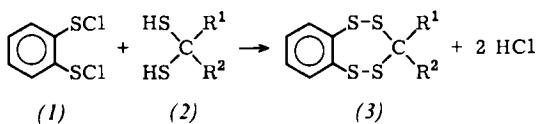


- [7] H. J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).
 - [8] R. Pappo, D. S. Allen, R. U. Lemieux u. W. S. Johnson, J. Org. Chem. 21, 478 (1956).
 - [9] R. Grewe u. E. Vangermain, Chem. Ber. 98, 104 (1965).
 - [10] H. O. L. Fischer u. G. Dangschat, Ber. dtch. chem. Ges. 65, 1009 (1932).
 - [11] R. Grewe u. H. Haendler, Liebigs Ann. Chem. 658, 113 (1962).

Synthese von Benzo-1,2,4,5-tetrathiepinen^[1]

Von Franz Fehér, Franz Malcharek und Klaus Glinka^[*]

1,2-Bis(chlorsulfanyl)benzol (*1*)^[2] eignet sich vorzüglich zu cyclisierenden Kondensationen mit geminalen Dithiolen (*2*).



Unter Anwendung des Verdünnungsprinzips haben wir durch Umsetzung von (1) mit Methandithiol (2a) ($R^1=R^2=H$)^[3], 1,1-Äthandithiol (2b) ($R^1=H, R^2=CH_3$)^[4] und 2,2-Propandithiol (2c) ($R^1=R^2=CH_3$)^[5] die Benzo-1,2,4,5-tetraethiopine (3a), (3b) bzw. (3c) erhalten. Sie fallen nach dem Umkristallisieren als farblose kristalline Substanzen in guter Ausbeute an. Zusammensetzung und Struktur der bislang unbekannten Stoffe (2b) und (3a)-(3c) werden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektrum bewiesen. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren von (3a) bis (3c) sind im Gange.

Benzo-1,2,4,5-tetrathiepine (3)

Aus 0.01 mol (1)^[2] und 0.01 mol eines geminalen Dithiols (2) werden je 100 ml einer Lösung in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff bzw. Diäthyläther hergestellt. Die Lösungen lässt man aus zwei Feindosiertrichtern innerhalb von 6–8 Stunden bei Raumtemperatur gleichzeitig in 1.8 Liter wasserfreien Äther eintropfen. Dabei wird heftig gerührt und ein schwacher Strom von trockenem Stickstoff durch die Reaktionslösung gepert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit warmem Äthanol behandelt. Aus der filtrierten äthanolischen Lösung scheiden sich in der Kälte farblose Kristalle ab. (3a), Ausbeute 55%, Fp = 92–93 °C; NMR: τ = 6.020 u. 5.555 (CH); J = 14.3 Hz^[6]; (3b), Ausbeute 42%, Fp = 106 °C; NMR: τ = 7.884 u. 8.546 (CH₃); 6.120 u. 5.495 (CH); J_{CH₃-CH} = 6.7 Hz bzw. 7.5 Hz; (3c), Ausbeute 45%, Fp = 132 °C; NMR: τ = 7.937, 8.470 u. 8.274 (CH₃).

Eingegangen am 12. Februar 1971 [Z 370]

[*] Prof. Dr. F. Fehér, Dipl.-Chem. F. Malcharek und Dr. K. Glinka
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[1] Chemie des Schwefels, 105. Mitteilung. – 104. Mitteilung: *F. Fehér*
u. *M. Langer*, Tetrahedron Lett., im Druck.

[2] F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Z. Naturforsch. 26 b, 67 (1971).
 [3] T.L. Cairns, G.L. Evans, A.W. Larchar u. B.C. McKusick, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3982 (1952).

[4] Dargestellt in Anlehnung an [3] aus Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff. Ausbeute 15,5%. $K_p = 80^\circ\text{C}/85 \text{ Torr}$.

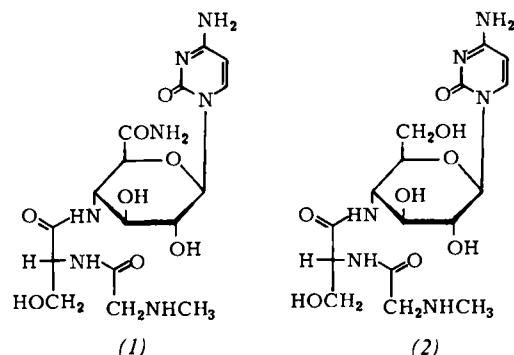
[5] R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke u. J. Jentsch, Angew. Chem. 75, 1021 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 370 (1963).

[6] KIS 2, Spectrospin A.G., 90 MHz, 24°C: (*3a*) – (*3c*) gesättigt in CS₂

Synthese eines biologisch aktiven Gougerotin-Analogons^{[1][**]}

Von Frieder W. Lichtenthaler, Günter Trummlitz,
Gerd Bambach und Ivan Rychlik¹⁾

In Fortsetzung unserer Arbeiten mit dem Ziel, Zusammenhänge zwischen biologischer Aktivität von Antibiotika des Gougerotin- (1) und Puromycin-Typs und der Struktur der einzelnen Bauteile dieser Aminoacyl-aminozucker-Nucleoside nachzuspüren^[2, 3], gelang uns nunmehr die Synthese des ersten biologisch aktiven Gougerotin-Analogons (2), einem 5'-Hydroxymethyl-5'-descarbamoyl-gougerotin^[5].



4-Acetamino-1,2,3,6-tetra-O-acetyl-4-desoxy-D-glucopyranose (3)^[6] geht bei Behandlung mit 40% HBr/Eisessig (3 Std., 25 °C) und anschließender Umsetzung mit 2,4-Diäthoxy-pyrimidin in das Nucleosid-tetraacetat (4) über, Fp=118–120 °C (nach Sintern um 110 °C), $[\alpha]_D^{23} = +46^\circ$ (c=1, CH₃OH), 36% Ausbeute. Die Konstitution (4) stützt sich neben IR-Daten (NH bei 3310 cm⁻¹) auf das NMR-Spektrum in [D₆]-DMSO (9 Hz-Dublett bei $\tau = 2.10$, Acetyl-Resonanzen bei $\tau = 7.99, 8.03, 8.14$ und 8.20 ^[7]), wodurch Alternativ-Strukturen, die sich von der Pyrrolidinose-Form des Aminozuckers ableiten, auszuschließen sind.

Methanolische HCl überführt (4) unter Hydrolyse der *O*-Äthyl- und *O*-Acetyl-Gruppen in 1-(4-Acetamino-4-desoxy- β -D-glucopyranosyl)uracil (5), Sirup, $[\alpha]_D^{23} = +8^\circ$ ($c = 1, \text{CH}_3\text{OH}$), während mit methanolischem Ammoniak (22 Std., 95°C) 1-(4-Acetamino-4-desoxy- β -D-glucopyranosyl)cytosin (7), Zers.-P. = $290 - 292^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{23} = +34^\circ$ ($c = 1, \text{H}_2\text{O}$)^[8] in 66% Ausbeute erhalten wird. Zur eindeutigen Charakterisierung dieser Verbindungen eignen sich die bei Acetylierung mit Pyridin/Acetanhydrid glatt entstehenden, gut kristallisierten Acetate (6), Fp = 255 bis 260°C (Zers.), $[\alpha]_D^{23} = +11^\circ$ ($c = 1, \text{CH}_3\text{OH}$), bzw. (8), Fp = $294 - 295^\circ\text{C}$ (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +28^\circ$ ($c = 1, \text{DMF}$)^[8], die sowohl in CDCl_3 , als auch in $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ gut interpretierbare NMR-Spektren liefern.

Abspaltung der *N*-Acetyl-Gruppe in (7) mit 4 N HCl (3 Std., 100°C) und anschließende Entionisierung führt zum freien Aminozucker-Nucleosid (9), das *in situ* mit *N*-tert-Butoxycarbonyl-sarkosyl-D-serin-azid^[2 b] in DMF

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dipl.-Chem. G. Trummlitz und
Dipl.-Chem. G. Bambach
Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2
Dr. I. Rychlik,
Institut für Organische Chemie und Biochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften
Prag 6 (Tschechoslowakei)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.