

verfilzte Nadeln vom Fp=216–218°C; IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}=2225, 2215 \text{ cm}^{-1}$ .

0.8 g (7), gelöst in 800 ml Benzol und versetzt mit einigen Körnchen  $\text{J}_2$ , werden 3 h bei 600 W unter Kühlung bestrahlt<sup>[3]</sup>. Nach Abdampfen des Benzols im Vakuum und Chromatographie des Rückstandes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) isoliert man 0.8 g, nach Kristallisation aus Benzol/Hexan 0.76 g (96%) (8a), zitronengelbe, hexagonale Drusen vom Fp=305–307°C; IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}}=2230 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Hydrolyse von 1.0 g (8a) in 15 ml 2-Methoxyäthanol mit KOH ergibt nach 6 h Erhitzen und Ansäuern 1.1 g gelbe Dicarbonsäure (Fp > 350°C, Zers.), die in 8 ml Chinolin mit 0.1 g Cu-Pulver 7 h auf dem Metallbad auf 240°C erhitzt wird. Nach Aufarbeiten und Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) in Benzol erhält man 0.64 g (74%) (8b)<sup>[7]</sup>, blaßgelbe, hexagonale Blättchen vom Fp=229–231°C aus Benzol/Äthanol (Fp=230.4–230.9°C<sup>[8]</sup>).

Eingegangen am 26. Februar 1975 [Z 197]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2601-61-8 / (2): 54832-95-0 / (3): 54832-96-1 / (4): 7498-57-9 / (5): 2009-81-6 / (6): 54832-97-2 / (7): 54852-58-3 / (8a): 54832-98-3 / (8b): 187-83-7.

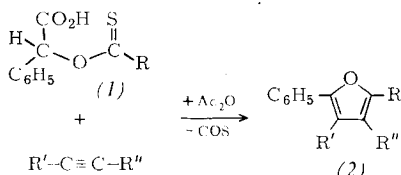
- [1] C. Jutz u. H. Amschler, Chem. Ber. 97, 3331 (1964).  
 [2] D. Rewicki, persönliche Mitteilung.  
 [3] Photoreaktor 9336 mit Hg-Hochdruckbrenner TQ 718 (Hanau, Quarzlampen GmbH) der Otto Fritz GmbH-Normschliff, Hofheim/Taunus.  
 [4] C. Jutz u. R. M. Wagner, Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 315 (1972); C. Jutz u. E. Schweiger, Chem. Ber. 107, 2383 (1974).  
 [5] F. R. Stermitz in O. L. Chapman: Organic Photochemistry, Marcel Dekker, New York 1967, Bd. 1, S. 247; C. S. Wood u. F. B. Mallory, J. Org. Chem. 29, 3373 (1964); R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 649 (1974).  
 [6] Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 3051 (1961).  
 [7] <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum siehe R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbixeu, J. P. Cosyn, M. Gelbecke u. J. J. Shurter, Tetrahedron 25, 4985 (1969).  
 [8] M. S. Newman u. D. Lednicer, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4765 (1956).

### [3+2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine. Ein neuer Zugang in die Furan-Reihe<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Gotthardt, Michael C. Weissshuhn und Karl Dörhöfer<sup>[\*]</sup>

Das 1,3-Oxathiolium-4-olat-System vom Typ (3), ein neues mesoionisches 6 $\pi$ -Aren<sup>[1]</sup>, ist vermutlich zu instabil, um bei Raumtemperatur gefaßt zu werden. Wir konnten (3) aus Thiocarboxyloxyessigsäuren in situ erzeugen und durch [3+2]-Cycloaddition abfangen.

Erwärmt man die benzolische Lösung von Phenyl(piperidino-thiocarboxyloxy)essigsäure [(1), R = C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>[2]</sup> in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten Propiolsäure-methylester mit 5.9 Äquivalenten Acetanhydrid 3 h auf 70–80°C, so entsteht unter COS-Freisetzung 5-Phenyl-2-piperidino-furan-3-carbonsäure-methylester (2a)<sup>[3]</sup>, Fp=74–76°C (weitere Beispiele siehe Tabelle 1).



Offensichtlich wird aus (1) im Primärschritt dieser neuen Furan-Synthese durch die Einwirkung von Acetanhydrid oder

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Gotthardt [†], Dipl.-Chem. M. C. Weissshuhn und cand. chem. K. Dörhöfer  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 8 München 2, Karlstraße 23

[†] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Furane (2) aus (1) und Alkinen (Reaktionstemperatur 60–80°C).

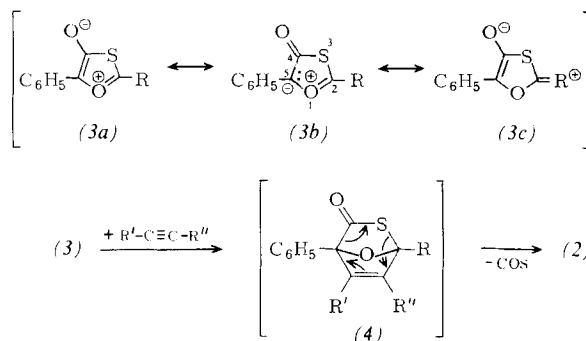
Furan [a]	R	R'	R''	Zeit [h]	Ausb. [%]
(2a)	Piperidino	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3	34 [b]
(2b)		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2	37 [b], 67 [c]
(2c)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCH <sub>3</sub>	1	40 [c]
(2d)		COCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
(2e)		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	0.5	51 [c]
(2f)	Morpholino	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5	52 [b]
(2g)		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	8	49 [b]
(2h)	Pyrrolidino	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.5	55 [c]
(2i)		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.5	60 [b]
(2j)	SCH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1	80 [c]

[a] Alle Furane wurden analysiert und spektral charakterisiert.

[b] Mit Acetanhydrid als Cyclisierungsmittel.

[c] Mit Dicyclohexyl-carbodiimid als Cyclisierungsmittel.

Dicyclohexyl-carbodiimid Wasser zum 1,3-Oxathiolium-4-olat (3) abgespalten. Wie die Grenzformel (3b) symbolisiert, läßt sich das nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbare, mesoionische 6 $\pi$ -Aren (3) formal als cyclisches Carbo-nyl-ylid auffassen.



Im zweiten Reaktionsschritt cycloaddiert das Mesoion (3) in 2,5-Stellung an aktivierte Alkine unter Bildung nicht-isolierbarer Primäraddukte (4), die nach COS-Abspaltung zu den Furan-Derivaten (2) rearomatisieren. Diese Reaktionen sind z. B. mit den 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Sydnonen<sup>[4]</sup>, Münchnonen<sup>[5]</sup>, 1,3-Dithiolium-4-olaten<sup>[6]</sup> und 1,3,2-Oxathiazolium-5-olaten<sup>[7]</sup> an Alkine vergleichbar.

Eingegangen am 11. März 1975 [Z 201]

CAS-Registry-Nummern:

(1), (R = Piperidino): 54932-50-2 / (1), (R = Morpholino): 54932-51-3 / (1), (R = Pyrrolidino): 54932-52-4 / (1), (R = SCH<sub>3</sub>): 54932-53-5 / (2a): 54932-54-6 / (2b): 54932-55-7 / (2c): 54932-56-8 / (2d): 54932-57-9 / (2e): 54932-58-0 / (2f): 54932-59-1 / (2g): 54932-60-4 / (2h): 54932-61-5 / (2i): 54932-62-6 / (2j): 54932-63-7 / Propiolsäure-methylester: 922-67-8 / Acetyldicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 / 4-Phenyl-3-buten-2-on: 1817-57-8 / 1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dion: 1087-09-8.

- [1] Mesoionische Arene: W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 15 (1957); M. Ohta u. H. Kato in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York 1969, Bd. 1, S. 117.  
 [2] Darstellung von (1) in Analogie zu M. Matell, Acta Chem. Scand. 14, 677 (1960).  
 [3] 60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau=8.32$  (br. s, 6H), 6.43 (mc, 4H), 6.29 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 4-H), 2.92–2.45 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
 [4] R. Huisgen, H. Gotthardt u. R. Grashey, Chem. Ber. 101, 536 (1968); R. Huisgen u. H. Gotthardt, ibid. 101, 1059 (1968).  
 [5] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2611 (1970).  
 [6] H. Gotthardt u. B. Christl, Tetrahedron Lett. 1968, 4747; 1,3-Dithiolium-4-olate mit stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltigen Substituenten an C-2 wurden bereits der 1,3-dipolaren Cycloaddition zugeführt: M. C. Weissshuhn u. H. Gotthardt, unveröffentlichte Versuche.  
 [7] H. Gotthardt, Chem. Ber. 105, 196 (1972).

## Neue Katalysatoren für die Nucleosidsynthese<sup>[1]</sup>

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolkiewicz<sup>[\*]</sup>

Die Synthese von Nucleosiden aus silylierten Heterocyclen, geschützten 1-*O*-Acyl- oder 1-*O*-Alkylzuckern und Friedel-Crafts-Katalysatoren wie SnCl<sub>4</sub> ergibt zwar meist hohe Aus-

Arbeitsvorschrift:

10 mmol der Bissilylverbindung<sup>[8]</sup> des Lumazins und 5.04 g (10 mmol) (2) in 50 ml 1,2-Dichloräthan wurden mit 1 mmol (6)<sup>[7]</sup> (2 ml einer Standardlösung in Benzol) versetzt und 24 h bei 24°C unter Argon gerührt. Nach Schütteln mit eiskalter

Tabelle 1. Umsetzung silylierter Heterocyclen mit 1-*O*-Acetyl-2,3,5-tri-*O*-benzoyl-β-D-ribofuranose (2) in 1,2-Dichloräthan.

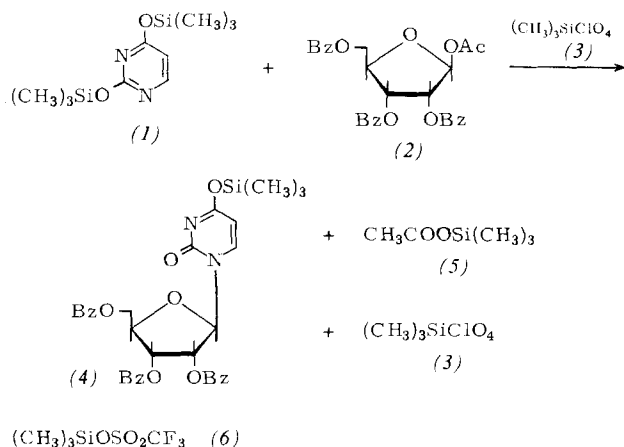
Heterocyclus (silyliert)	Katalysator	Bedingungen T/t	Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C]
Uracil	0.1 Äquiv. (3)	82°C/6 h	Uridin-2',3',5'-tri- <i>O</i> -benzoat	80 [a]	138-140
Uracil	0.25 Äquiv. (3)	22°C/7 d	Uridin-2',3',5'-tri- <i>O</i> -benzoat	76	138-140
Cytosin	1 Äquiv. (6)	82°C/1 h	Cytidin-2',3',5'-tri- <i>O</i> -benzoat	90	amorph
2-Thio-6-azauracil [b]	0.1 Äquiv. (3)	82°C/3 h	2-(2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl-β-D-glucopyranosyl)-3-thio-2 <i>H</i> -1,2,4-triazin-5-on	67	221-223 [2]
<i>N</i> -Benzoyladenin	0.1 Äquiv. (3)	82°C/7 h	Adenosin [c]	81	230-232
2-Pyridon	0.1 Äquiv. (6)	82°C/2 h	1-(2,3,5-Tri- <i>O</i> -benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-2-pyridon	86	136-138 [2]
Lumazin	0.1 Äquiv. (6)	24°C/24 h	Lumazin-ribosid [d] [8]	64	154-155

[a] Die analoge Reaktion in Acetonitril ergab die gleiche Ausbeute. [b] Umsetzung mit 1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-β-D-glucopyranose. [c] Nach Verseifen mit CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub> (22°C/16 h) und Umkristallisation aus CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (2:1). [d] Nach Verseifen mit CH<sub>3</sub>OH/NH<sub>3</sub> (24°C/84 h) und Umkristallisation aus C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/i-PrOH.

beuten<sup>[2,3]</sup>, aber die Aufarbeitung der Reaktionsgemische bereitet oft Schwierigkeiten, weil sich Emulsionen oder Kolloide bilden können.

Wie wir kürzlich beobachteten<sup>[4]</sup>, zeigt das bei der AgClO<sub>4</sub>-Methode<sup>[5]</sup> als Zwischenprodukt entstehende, leicht darstellbare Trimethylsilylperchlorat (3)<sup>[6]</sup> wie Trimethylsilyl-trifluormethansulfonat (6)<sup>[7]</sup> die Eigenschaften einer starken Lewisäure und eignet sich als Friedel-Crafts-Katalysator. Wir haben deshalb silyliertes Uracil (1) sowie andere silylierte Heterocyclen mit 1-*O*-Acetyl-2,3,5-tri-*O*-benzoyl-β-D-ribofuranose (2) in 1,2-Dichloräthan mit 0.1 Äquiv. einer benzolischen Lösung von (3) oder von (6) versetzt. Bei längerem Stehen bei 22°C oder bei ca. 4 h Kochen erhält man neben Essigsäuretrimethylsilylester (5) wahrscheinlich intermediär 2,3,5-Tri-*O*-benzoyl-β-D-ribofuranosylperchlorat (bzw. -trifluormethansulfonat), das mit (1) unter erneuter Bildung von (3) oder (6) zu 4-*O*-silyliertem Uridin-tri-*O*-benzoat (4) reagiert. Es genügen also katalytische Mengen (3) oder (6). Die Aufarbeitung mit NaHCO<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Verseifung von (4) ist sehr einfach und ergibt in ca. 80% Ausbeute Uridin-tri-*O*-benzoat.

Die in Tabelle 1 zusammengefaßten analogen Reaktionen zeigen, daß diese neue Variante der Silyl-Hilbert-Johnson-Reaktion wie die SnCl<sub>4</sub>-Methode<sup>[2,3]</sup> in hohen Ausbeuten die erwünschten natürlichen β-Nucleoside liefert.



[\*] Dr. H. Vorbrüggen<sup>[1]</sup> und K. Krolkiewicz  
Forschungslaboratorien der Schering AG, Berlin/Bergkamen  
1 Berlin 65, Postfach 650311

[\*] Korrespondenzautor.

NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Trocknen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Abdampfen wurden 6.5 g amorphes, einheitliches Lumazin-tri-*O*-benzoyl-ribosid erhalten, das in 250 ml methanolischem NH<sub>3</sub> 84 h bei 24°C gerührt wurde. Abdampfen des Methanols, Lösen in 100 ml H<sub>2</sub>O und Extraktion mit Äther lieferte nach Abdampfen des Wassers 3.2 g rohes Lumazin-ribosid, das mit 200 ml Äthanol ausgekocht wurde. Einengen der äthanolischen Lösung auf ca. 50 ml und Zugabe von 150 ml Isopropanol ergab in mehreren Portionen 1.9 g (64%) Lumazin-ribosid vom Fp 154-155°C<sup>[8]</sup>; 182-189°C).

Eingegangen am 10. März 1975 [Z 200]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 10457-14-4 / (2): 6974-32-9 / (3): 18204-79-0 / (6): 27607-77-8 /  
Uracil: 66-22-8 / Cytosin: 71-30-7 / 2-Thio-6-azauracil: 626-08-4 /  
*N*-Benzoyladenin: 4005-49-6 / 2-Pyridon: 142-08-5 /  
Lumazin: 487-21-8 / Uridin-2',3',5'-tri-*O*-benzoat: 1748-04-5 /  
Cytidin-2',3',5'-tri-*O*-benzoat: 31652-74-1 /  
2-(2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosyl)-3-thio-2*H*-1,2,4-triazin-5-on:  
29725-44-8 / Adenosin: 58-61-7 / 1-(2,3,5-Tri-*O*-benzoyl-β-D-ribofuranosyl)-2-pyridon: 5116-31-4 / Lumazin-ribosid: 34097-18-2 /  
1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl-β-D-glucopyranose: 604-69-3.

- [1] Nucleosidsynthesen, 16. Mitteilung; zugleich Reaktionen mit Silylestern starker Säuren, 1. Mitteilung. - Nucleosidsynthesen 15. Mitteilung: [4].  
[2] U. Niedballa u. H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 82, 449 (1970); J. Org. Chem. 39, 3654, 3660, 3664, 3668, 3673 (1974).  
[3] F. W. Lichtenthaler, P. Voss u. A. Heerd, Tetrahedron Lett. 1974, 2141.  
[4] H. Vorbrüggen u. K. Krolkiewicz, Angew. Chem. 87, 251 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 255 (1975).  
[5] H. Vorbrüggen u. P. Strehle, Chem. Ber. 106, 3039 (1973).  
[6] C. Eaborn, J. Chem. Soc. 1955, 2517; U. Wannagat u. W. Liehr, Angew. Chem. 69, 783 (1957).  
[7] H. C. Marsmann u. H. G. Horn, Z. Naturforsch. 27b, 1448 (1972).  
[8] G. Ritzmann u. W. Pfeleiderer, Chem. Ber. 106, 1401 (1973).

## Bildung von Radikalkationen aus 1,2- und 1,4-Dimethoxybenzol durch Elektronenübertragung auf Ti<sup>2+</sup> und Ag<sup>2+</sup> in wässriger Lösung. Eine Pulsradiolyse- und in-situ-Radiolyse-EPR-Studie

Von Peter O'Neill, Steen Steenken und Dietrich Schulte-Frohlinde<sup>[\*]</sup>

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>[1]</sup> konnte gezeigt werden, daß Ti<sup>0</sup> mit 1,4-Dicyanobenzol und 1,4-Dinitrobenzol selbst

[\*] Dr. P. O'Neill, Dr. S. Steenken und Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde  
[\*]  
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstrasse 34-36

[\*] Korrespondenzautor.