

verfilzte Nadeln vom  $F_p = 216\text{--}218^\circ\text{C}$ ; 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>[13]</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  $F_p = 305\text{--}307^\circ\text{C}$ ; 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 ( $F_p > 350^\circ\text{C}$ , Zers.), die in 8 ml Chinolin mit 0.1 g Cu-Pulver 7 h auf dem Metallbad auf  $240^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Nach Aufarbeiten und Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) in Benzol erhält man 0.64 g (74%) (8b)<sup>[17]</sup>, blaßgelbe, hexagonale Blättchen vom  $F_p = 229\text{--}231^\circ\text{C}$  aus Benzol/Äthanol ( $F_p = 230.4\text{--}230.9^\circ\text{C}$ )<sup>[18]</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]  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figgeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbecke u. J. J. Shurter, Tetrahedron 25, 4985 (1969).

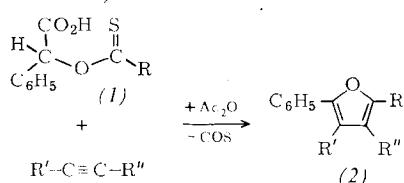
[8] M. S. Newman u. D. Lednizer, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4765 (1956).

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

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

Das 1,3-Oxathioli-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 Thiocarbonyloxyessigsäuren in situ erzeugen und durch [3+2]-Cycloaddition abfangen.

Erwärmt man die benzolische Lösung von Phenyl(piperidino-thiocarbonyloxy)essigsäure [(1),  $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ ]<sup>[2]</sup> in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten Propiolsäure-methylester mit 5.9 Äquivalenten Acetanhydrid 3 h auf  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ , so entsteht unter COS-Freisetzung 5-Phenyl-2-piperidino-furan-3-carbonsäure-methylester (2a)<sup>[3]</sup>,  $F_p = 74\text{--}76^\circ\text{C}$  (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. Weissuhn 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).

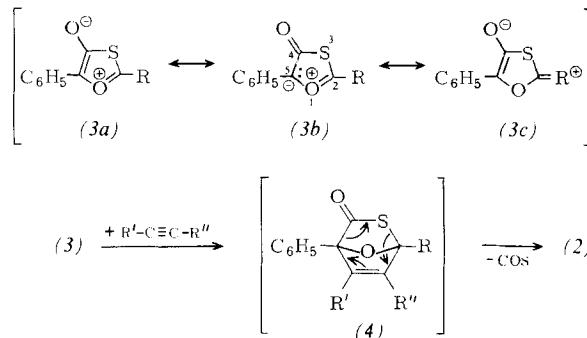
Furan [a]	R	R'	R''	Zeit [h]	Ausb. [%]
(2a)	Piperidino	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	3	34 [b]
(2b)		$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	2	37 [b], 67 [c]
(2c)		$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{COCH}_3$	1	40 [c]
(2d)		$\text{COCH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	1	49 [c]
(2e)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	0.5	51 [c]
(2f)	Morpholino	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	5	52 [b]
(2g)		$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	8	49 [b]
(2h)	Pyrrolidino	H	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	0.5	55 [c]
(2i)		$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	3.5	60 [b]
(2j)	$\text{SCH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$	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-Oxathioli-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 Carbonyl-ylid auffassen.



Im zweiten Reaktionsschritt cycloaddiert das Mesoion (3) in 2,5-Stellung an aktivierte Alkine unter Bildung nicht-isolierbarer Primärraddukte (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-Dithioli-4-olaten<sup>[6]</sup> und 1,3,2-Oxa-thiazoli-5-olaten<sup>[7]</sup> an Alkine vergleichbar.

Eingegangen am 11. März 1975 [Z 201]

CAS-Registry-Nummern:

(1), ( $\text{R} = \text{Piperidino}$ ): 54932-50-2 / (1), ( $\text{R} = \text{Morpholino}$ ): 54932-51-3 /

(1), ( $\text{R} = \text{Pyrrolidino}$ ): 54932-52-4 / (1), ( $\text{R} = \text{SCH}_3$ ): 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 /

Acetylenedicarbonsäure-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- $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 8.32$  (br. s, 6 H), 6.43 (mc, 4 H), 6.29 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 4-H), 2.92–2.45 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

[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-Dithioli-4-olate mit stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltigen Substituenten an C-2 wurden bereits der 1,3-dipolaren Cycloaddition zugeführt: M. C. Weissuhn 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  $\text{SnCl}_4$  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- $\beta$ -D-ribofuranose (2) in 1,2-Dichloräthan.

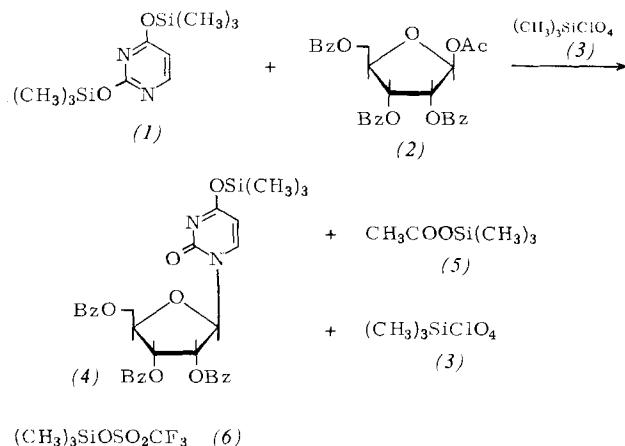
Heterocyclics (silyliert)	Katalysator	Bedingungen T/t	Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C]
Uracil	0.1 Äquiv. (3)	82°C/6 h	Uridin-2',3',5'-tri-O-benzoat	80 [a]	138–140
Uracil	0.25 Äquiv. (3)	22°C/7 d	Uridin-2',3',5'-tri-O-benzoat	76	138–140
Cytosin	1 Äquiv. (6)	82°C/1 h	Cytidin-2',3',5'-tri-O-benzoat	90	amorph
2-Thio-6-azauracil [b]	0.1 Äquiv. (3)	82°C/3 h	2-(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-3-thio-2H-1,2,4-triazin-5-on	67	221–223 [2]
N-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-O-benzoyl- $\beta$ -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- $\beta$ -D-glucopyranose. [c] Nach Verseifen mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$  (22°C/16 h) und Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$  (2:1). [d] Nach Verseifen mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$  (24°C/84 h) und Umkristallisation aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/i\text{-PrOH}$ .

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  $\text{AgClO}_4$ -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 Lewissäure 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- $\beta$ -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- $\beta$ -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  $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{SnCl}_4$ -Methode<sup>[2, 3]</sup> in hohen Ausbeuten die erwünschten natürlichen  $\beta$ -Nucleoside liefert.



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

[+] Korrespondenzautor.

$\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Abdampfen wurden 6.5 g amorphes, einheitliches Lumazin-tri-O-benzoyl-ribosid erhalten, das in 250 ml methanolischem  $\text{NH}_3$  84 h bei 24°C gerührt wurde. Abdampfen des Methanols, Lösen in 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  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- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-3-thio-2H-1,2,4-triazin-5-on: 29725-44-8 / Adenosin: 58-61-7 / 1-(2,3,5-Tri-O-benzoyl- $\beta$ -D-ribofuranosyl)-2-pyridon: 5116-31-4 / Lumazin-ribosid: 34097-18-2 / 1,2,3,4,6-Penta-O-acetyl- $\beta$ -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. Lichtenhaller, 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. Strehlke, 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. 27 b, 1448 (1972).  
[8] G. Ritzmann u. W. Pfeiderer, Chem. Ber. 106, 1401 (1973).

## Bildung von Radikalkationen aus 1,2- und 1,4-Dimethoxybenzol durch Elektronenübertragung auf $\text{Tl}^{2+}$ und $\text{Ag}^{2+}$ 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  $\text{Tl}^0$  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.