

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 44, 1718—1719 (1971)

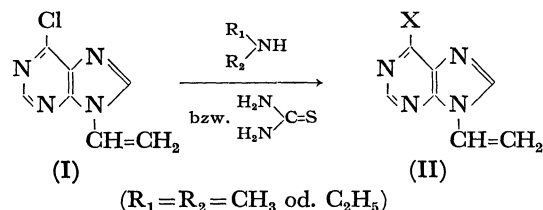
Synthese einiger 6-Substituierten 9-Vinylpurine

Kiichi TAKEMOTO, Fumio KAWAKUBO, und Koichi KONDO

Abteilung für Petrochemie, Technische Fakultät der Universität Osaka, Suita, Osaka

(Eingegangen am 5. Februar, 1971)

Im Zusammenhang mit einer Reihe von Untersuchungen über Vinylverbindungen der Nucleinbasen¹⁾ haben wir einige 6-substituierten 9-Vinylpurine (II) neu hergestellt. Als Homologe sind bisher 9-Vinyladenin^{2,3)}, 9-Vinylhypoxanthin⁴⁾ und 6-Chlor-9-vinylpurin (I)⁵⁾ bekannt, und die Polymerisation sowie



die Eigenschaften der erhaltenen Polymeren wurden näher untersucht.⁶⁾ Nach einem einfacheren Prinzip stellten wir einige noch unbekannten 9-Vinylpurine ausgehend von 6-Chlor-9-vinylpurin (I) dar: 6-Dimethylamino-9-vinylpurin (II, $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) wurde aus I in wäßriger Dimethylaminlösung nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur, 6-Diäthylamino-9-vinylpurin (II, $\text{X} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) wurde aus I in wäßriger Diäthylaminlösung nach 2-stündigem Rückfluß, 6-Hydrazino-9-vinylpurin (II, $\text{X} = \text{NHNH}_2$) wurde aus I in Hydrazinhydrat nach 30-minutenlangem Rühren bei Raumtemperatur, und 6-Mercapto-9-vinylpurin (II, $\text{X} = \text{SH}$) wurde aus I unter Einwirkung von äquimolarem Thioharnstoff in Äthanollösung nach zweistündigem Rückfluß gewonnen. IR und NMR-Spektren bestätigen die Konstitutionen der Produkte. Die Verbindungen mit Dimethylamino- sowie Diäthylaminogruppen sind in Wasser, Benzol und Alkohol löslich, und die 6-Hydrazino-9-vinylpurin ist in Wasser löslich, in Benzol und Äthanol aber sehr schwer löslich. Im Gegensatz zu diesen Vertretern ist 6-Mercapto-9-

vinylpurin sowohl in Wasser als in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, nur in wäßriger NaOH-Lösung aber löslich.

Unter den hergestellten Vinylpurinen lassen sich nur 6-Dimethylamino- und 6-Hydrazinoderivate unter der radikalischen Bedingung polymersieren: der Polymerisationsumsatz beträgt bei jenem Vertreter 32%, und bei diesem Vertreter wenig, wenn die Polymerisation in Dimethylsulfoxid bei 80°C in 8 Stunden in Gegenwart von 10^{-3} Mol/l Azobisisobuttersäuredinitril durchgeführt wird. In der gleichen Versuchsbedingung beträgt der Umsatz bei 6-Chlor-9-vinylpurin 88%. Die Polymere sind farbloses Pulver, enthalten nicht mehr Vinylgruppe, sind in allgemeinen in Wasser und Methanol löslich, in Äther aber unlöslich. Die Synthese der anderen neuen 9-Vinylpurine, sowie die Versuche über die Eigenschaften der hergestellten monomeren und polymeren 9-Vinylpurine in bezug auf ihre 6-ständigen Substituenten sind im Gange.

Beschreibung der Versuche

6-Chlor-9-vinylpurin (I). 6-Chlor-9-vinylpurin wird aus 6-Chlorpurin bei der Umsetzung mit Vinylacetat in Anwesenheit von Quecksilber(II)-salz hergestellt.⁵⁾

6-Dimethylamino-9-vinylpurin (II, $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$). 0.50 g (2.8 mMol) I wird in 20 ml wäßr. 50%iger Dimethylaminlösung 4 Sde. bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird dann eingengt und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 0.45 g (86% d. Th.), farblose Nadeln.

6-Diäthylamino-9-vinylpurin (II, $\text{X} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). 0.50 g (2.8 mMol) I wird in 20 ml wäßr. 50%iger Diäthylaminlösung 2 Sde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird dann eingengt, der gebliebene Rückstand dreimal mit je

TABELLE 1. DARGESTELLTE 6-SUBSTITUIERTN 9-VINYLPURINE (II)

X	Schmp.	% Ausb.	Summenformel (Mol. -Gew.)	Analysenwerte		
				C(%)	H(%)	N(%)
-N(CH ₃) ₂	146—147°C ^{a)}	86	C ₉ H ₁₁ N ₅	Ber. 57.14	5.82	37.04
			(189.2)	Gef. 56.89	5.74	37.32
-N(C ₂ H ₅) ₂	80.5—81.5°C	58	C ₁₁ H ₁₅ N ₅	Ber. 60.83	6.91	32.26
			(217.3)	Gef. 60.81	6.95	32.18
-NHNH ₂	165—167°C ^{a)}	85	C ₇ H ₈ N ₆	Ber. 47.73	4.54	47.73
			(176.2)	Gef. 47.60	4.28	48.09
-SH	298°C ^{b)}	75	C ₇ H ₆ N ₄ S	Ber. 47.19	3.37	31.46
			(178.2)	Gef. 47.18	3.12	31.53

a) sublimiert

b) zersetzt

1) M. Imoto und K. Takemoto, *Synthesis*, **1970**, 173.2) N. Ueda, K. Kondo, M. Kono, K. Takemoto, und M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **120**, 13 (1968).3) H. Kaye, *Polym. Lett.*, **7**, 1 (1969).4) K. Kondo, H. Iwasaki, N. Ueda, K. Takemoto, und M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **125**, 298 (1969).5) J. Pitha und P.O.P.Tso, *J. Org. Chem.*, **33**, 1341 (1968).6) K. Kondo, H. Iwasaki, K. Nakatani, N. Ueda, K. Takemoto, und M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **125**, 42 (1969).

30 ml Äther extrahiert, und das so extrahierte Product nach Einengen in Wasser umgefallen. Ausbeute 1.35 g (58% d. Th.), farblose Nadeln.

6-Hydrazino-9-vinylpurin(II, X=NHNH₂). 0.50 g (2.8 mMol) I wird in 20 ml Hydrazinhydrat 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wird dann abfiltriert, und aus Wasser-Äthanol-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 0.50 g (85% d.Th.), farblose Na-

deln.

6-Mercapto-9-vinylpurin(II, X=SH). 0.50 g (2.8 mMol) I wird mit äquimolarer Menge Thioharnstoff in 20 ml Äthanol 2 Stde. gerührt. Das niedergeschlagene Produkt wird dann abfiltriert, in 1 N-NaOH-Lösung gelöst, und mit Essigsäure umgefällt. Ausbeute 0.37 g (75% d.Th.), hellgelbes amorphes Pulver.
