

[7] Abkürzungen: d = desoxy, T = Thymidin, A = Adenosin, C = Cytidin, G = Guanosin, X = A, C, T oder G, pT = Thymidin-5'-phosphat, Tp = Thymidin-3'-phosphat, T-O-Ac = 3'-O-Acetyl-thymidin, N-Ac = acetylierte Aminogruppe der Nucleobase.

Von K. Dimroth und W. Mach^[*]

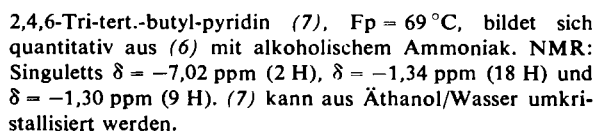
2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-tetrafluoroborat (6) erhielten wir in einer Gesamtausbeute von 42% auf dem im Formel-

	Nucleosid- komponente	Phosphat- komponente [a]	Ausbeute (%) bezogen auf Gesamtmenge an eluiertem Nucleotid-Material [b]			
			d-TpT	d-TpTpX	d-TpTpTpT	d-TpTpTpTpTpT
I	(4)-d-T	d-pT-O-Ac	49,5			
II	(4)-d-TpT	d-pT-O-Ac	33,0	67,0		
III	(4)-d-TpT	d-pT-O-Ac	32,0	34,0	34,0 [c]	
IV	(4)-d-TpT	d-pTpT-O-Ac	36,2		33,3	30,6 [c]
V	(4)-d-TpT	d-pC(N ⁶ -Ac)-O-Ac	58,7	41,3		
VI	(4)-d-TpT	d-pA(N ⁶ -Ac)-O-Ac	70,1	29,9		
VII	(4)-d-TpT	d-pG(N ² -Ac)-O-Ac	74,1	20,9		

[c] Nach zweifacher Kondensation mit der Phosphatkomponente.

Die synthetisierten Oligonucleotide können mit Schlangengift-Phosphodiesterase quantitativ abgebaut werden und liefern die geforderten Verhältnisse von d-T und d-pT bzw. d-T, d-pT und d-pX (X = A, C, G).

schema angegebenen Weg. (3) geht beim Kochen im basischen Milieu weitgehend in das ungesättigte Keton (4) über, während es sich mit Säuren in ein cyclisches Carboxoniumsalz umlagert^[1].



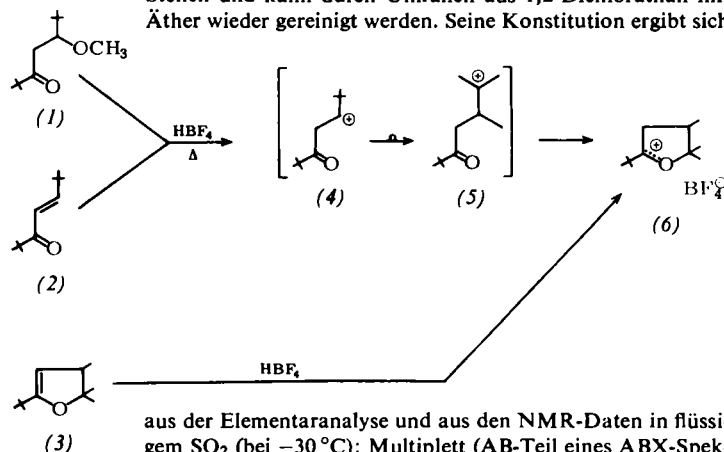
[5] F. Cramer, *Angew. Chem.* 78, 186 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 173 (1966).

Tri-tert.-butyl-phosphorin (8)^[2] entsteht in 37% Ausbeute aus (6) mit $P(CH_2OH)_3$, Fp = 88 °C; NMR: Dublett $\delta = -7,77$ ppm (2 H), $J_{P-CH} = 6$ Hz, Dublett $\delta = -1,46$ ppm (18 H), $J_{P-CH} = 2$ Hz; Singulett $\delta = -1,37$ ppm (9 H). (8) wird durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser rein erhalten.

Mit H_2O_2 in Äthanol^[3] entsteht aus (8) in 30% Ausbeute 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butyl-keton (9), das auch aus (6) mit Hydroxylammoniumchlorid erhalten werden kann.

Arbeitsvorschrift:

86 g (2) (1 mol) und 100 g (1) (1 mol) werden 4 Std. in 540 g 10-proz. $NaOCH_3$ -Lösung (1 mol $NaOCH_3$) gekocht, wobei (3) und (4) bei einer Gesamtausbeute von $\approx 67\%$ in etwa gleichem Verhältnis entstehen. Zu 18,2 g der Mischung und



10 g (1) (0,1 mol) gibt man 20 g einer 30-proz. Natriumamid-Suspension in Benzol (0,15 mol $NaNH_2$). (5) vom Fp = 53 °C entsteht in 85-proz. Ausbeute und wird nach Kochen mit der gleichmolaren Menge Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in Eisessig mit Äther versetzt, wobei (6) in 75% Ausbeute auskristallisiert. Es wird aus Äthylenchlorid/Äther umkristallisiert: Fp = 216 °C, NMR: $\delta = -7,82$ ppm (2 H), $\delta = -1,46$ ppm (9 H), $\delta = -1,53$ ppm (18 H).

Unabhängig von uns erhielt W. Rundel (Tübingen) auf einem anderen Wege 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat^[4].

Eingegangen am 2. Januar und 22. April 1968 [Z 727a]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. W. Mach
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[1] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 490 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[2] G. Märkel, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[3] A. T. Balaban u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 93, 599 (1960).

[4] W. Rundel, persönliche Mitteilung.

Stabile cyclische Carboxoniumsalze

Von K. Dimroth und W. Mach^[*]

Während Carboniumsalze mit zwei α -ständigen ätherischen Sauerstoffatomen als stabile Carboxonium-Salze in Substanz bekannt sind^[1], konnten cyclische Carboxoniumsalze mit nur einem α -ständigen Äthersauerstoff bisher nur indirekt durch NMR-Messungen bei tiefer Temperatur^[2] oder kinetisch nachgewiesen werden.

Uns gelang jetzt die Isolierung des stabilen Carboxoniumsalzes (6), dessen Beständigkeit auf der Bildung des heterocyclischen Fünfringes beruhen dürfte. Für eine Synthese sind drei Wege gefunden worden: a) Abspaltung von Methylat

aus 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-3-heptanon (1)^[3], b) Addition eines Protons an 2,2,6,6-Tetramethyl-3-hepten-5-on (2)^[3], c) Addition eines Protons an 2-tert.-Butyl-4,5,5-trimethyl-4,5-dihydrofuran (3).

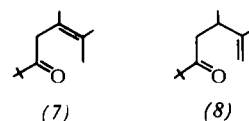
Die Bildung von (6) tritt bei a) und b) durch 45 min Kochen mit 50-proz. wasserfreier HBf_4 in 1,2-Dichloräthan ein, wobei zunächst das Carboniumion (4) auftreten dürfte, das durch Methylwanderung in (5) und von da in (6) übergeht. (6) isoliert man durch Ausfällen mit Äther. Die Ausbeute beträgt 75%.

Bei c) erfolgt die Bildung des cyclischen Carboxoniumsalzes (6) quantitativ unmittelbar bei Zugabe von ätherischem HBf_4 in der Kälte.

Das neue Carboxoniumsalz (6) schmilzt bei 190 °C unter Zersetzung (im zugeschmolzenen Röhrchen). Es ist nicht hygroskopisch, verfärbt sich aber nach einigen Tagen beim Stehen und kann durch Umfällen aus 1,2-Dichloräthan mit Äther wieder gereinigt werden. Seine Konstitution ergibt sich

aus der Elementaranalyse und aus den NMR-Daten in flüssigem SO_2 (bei -30 °C): Multiplett (AB-Teil eines ABX-Spektrums) bei $\delta = -3,27$ ppm (2 H); Multiplett bei $\delta = -2,25$ ppm (1 H); Singulett bei $\delta = -1,32$ ppm (3 H), $\delta = -1,08$ ppm (3 H), $\delta = -0,90$ ppm (9 H); Dublett bei $\delta = -0,62$ ppm [$J = 7$ Hz, (3 H)].

Gibt man zu einer Lösung von (6) in tert.-Butanol Kalium-tert.-butylat oder Natriummethylat, so entsteht bei Raumtemperatur praktisch nur (3), beim Erwärmen ein Gemisch aus (3), (7) und (8), das gaschromatographisch in die Komponenten (etwa im Verhältnis 9:2:3) zerlegt werden konnte.



Die Konstitutionen dieser Verbindungen ergeben sich aus den CH-Analysen, den Massenspektren und den NMR-Spektren mit folgenden Daten:

(3): Dublett bei $\delta = -4,27$ ppm [$J_1 = 3$ Hz, (1 H)]; Oktett bei $\delta = -2,54$ ppm [$J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, (1 H)]; Singulett bei $\delta = -1,24$ ppm (3 H), $\delta = -1,03$ ppm (9 H), $\delta = -1,15$ ppm (3 H); Dublett bei $\delta = -0,88$ ppm [$J_2 = 7$ Hz, (3 H)].

(7): Singulett bei $\delta = -3,15$ ppm (2 H), $\delta = -1,68$ ppm (3 H), $\delta = -1,56$ ppm (6 H), $\delta = -1,13$ ppm (9 H).

(8): Multipletts bei $\delta = -4,65$ ppm (2 H), $\delta = -2,46$ ppm (3 H), $\delta = -1,70$ ppm (3 H); Singulett bei $\delta = -1,10$ ppm (9 H); Dublett bei $\delta = -0,95$ ppm [$J = 7$ Hz, (3 H)].

Auf dem gleichen Weg wie unter a) und b) beschrieben, läßt sich das Keton (9)^[4] in das phenylsubstituierte Tetrafluoroborat (10) überführen. Die gelben, bei 123 °C schmelzenden Kristalle sind bei Zimmertemperatur beständig. Ihre Lösung in Methylenchlorid, Trifluoressigsäure oder SO_2 besitzt eine intensiv blaue Fluoreszenz. Die Konstitution von (10) ist durch Elementaranalyse sowie durch das NMR-Spektrum gesichert. NMR (in Trifluoressigsäure): Multiplett bei $\delta = -8,1$ bis $-7,15$ ppm (5 H); Multiplett (AB-Teil eines ABX-