

höher als bei $[Pd(CN)_4]^{2-}$ (2136 cm^{-1}). Die Verhältnisse sind ähnlich denen bei den entsprechenden Platinverbindungen^[2].

Kalium-hexacyanopalladat(IV) (2)

Eine Suspension von 20.0 g (0.05 mol) K_2PdCl_6 in einer Lösung von 1.35 g (5 mmol) $K_2S_2O_8$ in 250 ml Wasser wird langsam unter Rühren einer Lösung von 29.3 g (0.45 mol) KCN und 12.2 g (0.045 mol) $K_2S_2O_8$ in 2.3 l Wasser zugegeben. Aus der klaren, gelb gefärbten Reaktionslösung werden die Produkte durch Einengen im Vakuum bei $40^\circ C$ fraktionierend kristallisiert. Die Fraktionen, welche $K_2[Pd(CN)_6]$ enthalten (IR-Bande bei 2185 cm^{-1}), werden vereinigt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eingegangen am 12. Juni 1969 [Z 23]

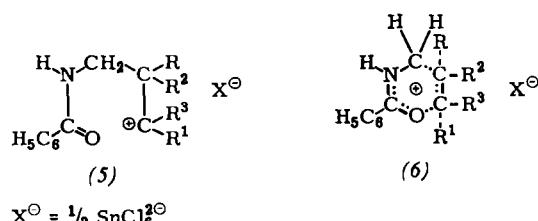
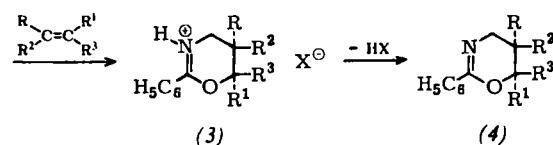
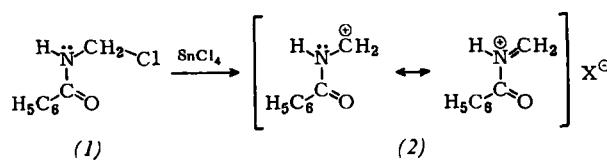
- [*] Prof. Dr. H. Siebert und Dipl.-Chem. A. Siebert
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße
[1] J. J. Tscherniajew u. A. W. Babkow, Doklady Akad. Nauk SSSR 152, 882 (1963).
[2] H. Siebert u. A. Siebert, Z. Naturforsch. 22b, 674 (1967).

Stereospezifische Synthese von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen durch polare 1,4-Cycloaddition^{[1][**]}

Von R. R. Schmidt^[*]

Die polare 1,4-Cycloaddition^[2] nimmt formal eine Mittelstellung zwischen der synchronen Diels-Alder-Reaktion und der zweistufigen 1,4-dipolaren Cycloaddition^[3] ein.

Die polare 1,4-Cycloaddition des Benzamidomethyliumions (2) an Olefine^[4] führte zu einem unerwarteten, für die me-



$$X^\ominus = \frac{1}{2} SnCl_4^{\ominus}$$

Tabelle 1. Aus (1), Olefinen und $SnCl_4$ synthetisierte 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4).

(4)	R	R ¹	R ²	R ³	K _p (°C/Torr)	Ausb. (%)	j ^{a, b}	j ^{a, c}
(a)	H	H	—(CH ₂) ₄ —		110/0.01 [4]	85		
(b)	H _b	H _a	H _b	OAc	102/0.001 [4]	81	3.2 (t)	
(c)	H _b	H _a	H _c	C ₆ H ₅	143/0.002 [4]	82	4.1	8.9
(d)	CH ₃	H _a	H _c	C ₆ H ₅	144/0.001 [a]	95		9.1
(e)	CH ₃	H _a	H _c	CH ₃	70/0.005 [b]	93		
(f)	H _b	H _a	CH ₃	CH ₃	77/0.005 [c]	89	3.5	

[a] Fp = $84^\circ C$; [b] Fp = $44^\circ C$; [c] n_D²⁰ = 1.5420.

chanistische Diskussion wichtigen Ergebnis^[2e]: Wird (2) aus *N*-(Hydroxymethyl)benzamid durch Protonenkatalyse in Eisessig^[4] oder aus *N*-(Chlormethyl)benzamid (1) mit Zinn-(IV)-chlorid in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform^[2c] in situ erzeugt, dann werden in regiospezifischer^[5] und stereospezifischer Reaktion 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazi-

niumsalze (3) gebildet. Diese wurden in Form der freien Basen (4) isoliert. Mit der zuletzt genannten Methode sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. Die spezifische Bildung der in Tabelle 1 aufgeführten 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4a)–(4f) wurde aus NMR-Untersuchungen abgeleitet. Die ermittelten Kopplungskonstanten entsprechen den Werten, die aus Strukturmodellen von (4a)–(4f) mit Hilfe der Karplusgleichung abgeschätzt werden können^[6].

Die Stereospezifität der Reaktion stellt einen zweistufigen Reaktionsablauf mit (5) als Zwischenprodukt^[4] in Frage. Durch dieses Ergebnis wird vielmehr eine synchrone, wenn auch nicht unbedingt gleich schnelle Bildung der beiden neuen σ-Bindungen^[7] mit (6) als Übergangszustand nahegelegt.

5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4): 0.01 mol (1) und 0.011 mol Olefin wurden in 30 ml wasserfreiem $CHCl_3$ bei $0^\circ C$ innerhalb von 5 min mit 0.01 mol $SnCl_4$, gelöst in 10 ml wasserfreiem $CHCl_3$, versetzt. Nach 2 Std. wurde das Reaktionsgemisch bei $0^\circ C$ in 50 ml 2 N NaOH eingerührt, die Chloroform-Phase abgetrennt, mit Pottasche getrocknet und (4) durch Destillation gewonnen.

Eingegangen am 6. Juni 1969 [Z 28]

- [*] Doz. Dr. R. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Polare 1,4-Cycloaddition, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: [2e].

[2] a) R. R. Schmidt, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 387 (1964); b) Angew. Chem. 76, 991 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964); c) Chem. Ber. 98, 334 (1965); d) Angew. Chem. 77, 218 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 241 (1965); e) Tetrahedron Letters 1968, 3443.

[3] R. Huisgen u. K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. 688, 98 (1965).

[4] W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966).

[5] Zur Definition vgl. A. Hassner, J. org. Chemistry 33, 2684 (1968).

[6] R. R. Schmidt, unveröffentlicht.

[7] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashley u. E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967).

Nucleophile Substitutionen mit Pyrimidinnucleosiden-N³-natriumsalzen

Von H. Seliger und F. Cramer^[*]

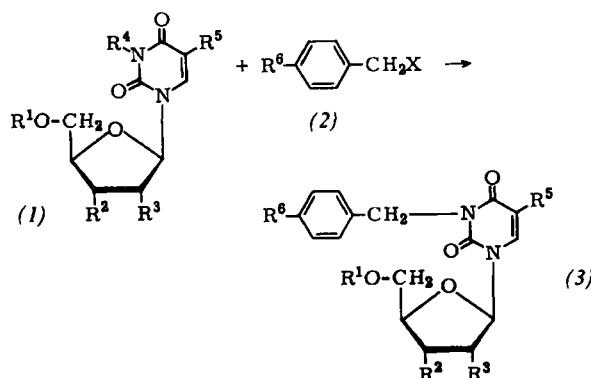
Wie aus der pH-Abhängigkeit der UV-Spektren der Pyrimidinnucleoside^[1] ersichtlich ist, werden in alkalischer Medium die Nucleobasen an N³ deprotoniert. Die entstehenden Pyrimidinnucleosid-N³-Anionen können als Nucleophile in Additions- und Substitutionsreaktionen eintreten^[2]. Wir haben in nichtwäßrigem Medium die N³-Natriumsalze von Uridin- und Thymidinderivaten hergestellt und ihre Reaktionen mit Aralkylhalogeniden untersucht.

2',3'-O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)uridin (1a)^[3], gelöst in 1,2-Dichloräthan, wird mit der stöchiometrischen Menge Natriumäthanolat in Äthanol versetzt. Nach Abziehen des Äthanol verfällt Petroläther das Natriumsalz (1b). Analog wird 3',5'-O,O-Ditriptylmthymin (1c) in das Natriumsalz (1d) umgewandelt. Das Uridin-N³-natriumsalz (1e) fällt aus einer äthanolischen Lösung von Uridin auf Zusatz von Natriumäthanolat. Die UV-Spektren der Natriumsalze, aufgenommen in wasserfreiem CH_2Cl_2 oder $C_2H_4Cl_2$, stimmen mit den Spektren der entsprechenden Nucleoside und Nucleosid-derivate in wäßrig-alkoholischer KOH (pH > 12) überein: (1b), $\lambda_{max} = 261\text{ nm}$, $\lambda_{min} = 246\text{ nm}$; (1d), $\lambda_{max} = 264\text{ nm}$, $\lambda_{min} = 250\text{ nm}$; (1e), $\lambda_{max} = 261\text{ nm}$, $\lambda_{min} = 242\text{ nm}$.

Die Umsetzung der Pyrimidinnucleosid-natriumsalze mit Aralkylhalogeniden (2) in inertem, wasserfreiem Lösungsmittel liefert N³-aralkylierte Derivate (3), deren UV-Spektren sich vom neutralen zum alkalischen Bereich nicht mehr

ändern. Substitution der Zuckeralkoholgruppe und Abspaltung der Schutzgruppen finden unter diesen Bedingungen nicht statt. Die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in der Tabelle zusammengestellt. Erwartungsgemäß wird die Reaktion durch elektronenziehende *p*-Substituenten des Benzylhalogenids erleichtert; die Reaktivität, aber auch die Tendenz zu Nebenreaktionen steigen vom Chlorid zum Jodid.

Zur Abspaltung der Zuckerschutzgruppen verwendet man 80-proz. Essigsäure. Nach 60–100 min bei Raumtemperatur werden aus (3ba), (3bb), (3bc) und (3bd) quantitativ die N³-aralkylierten Uridine erhalten. Das Entfernen der Tritylgruppen von (3dc) und (3dd) (2 Std. bei 100 °C) lieferte 93% bzw. 80% *p*-Nitro- bzw. *p*-Brom-benzylthymidin.



	(1)					(2)		Lösungs-mittel	Zeit (Std.)	T (°C)	Produkt [a]	Ausb. (%) [b]
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	X					
(a)	H	O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)		H	H							
(b)	H	O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)		Na	H	(a) (a') (a'') (b) (c) (d)	H H Cl J Br Cl NO ₂ Br	CH ₂ Cl ₂ Acetonitril CH ₂ Cl ₂ CH ₂ Cl ₂ Acetonitril Acetonitril Acetonitril dann	72 48 48 72 48 132 60 60	90 90 90 80 90 20 20 40	(3ba) (3ba) (3ba) (3ba) (3bb) (3bc) (3bd)	52 80 73 15 58 78 91
(c)	(C ₆ H ₅) ₃ C	(C ₆ H ₅) ₃ CO	H	H	CH ₃							
(d)	(C ₆ H ₅) ₃ C	(C ₆ H ₅) ₃ CO	H	Na	CH ₃	(c) (d)	NO ₂ Br	Dichloräthan Dichloräthan	20 8	Rückfl. Rückfl.	(3dc) (3dd)	90 89
(e)	H	OH	OH	Na	H							

[a] R¹–R⁶ s. bei (1) und (2).

[b] Produkte durch präparative Dünnschichtchromatographie und Kristallisation analysenrein.

Gegenüber bisher bekannten Aralkylierungsverfahren für Pyrimidinnucleoside^[4, 5], bei denen ausschließlich oder überwiegend der Zuckerteil substituiert wird, ermöglicht die hier beschriebene Methode die Darstellung von nur an der Base aralkylierten Pyrimidinnucleosiden in hoher Gesamtausbeute.

(1b) konnte auch mit chlormethyliertem Polystyrol umgesetzt werden, wodurch die Verknüpfung von Nucleotiden und Oligonucleotiden mit „Merrifield-Polymeren“^[6] über Dimethoxybenzylidenuridin als Phosphatschutzgruppe^[7] ermöglicht wird. Untersuchungen zur Anwendung dieser Verknüpfungsmöglichkeit für Träger-Oligonucleotidsynthesen^[8] sind im Gang.

eingegangen am 9. Juni 1969 [Z 30]

[*] Dr. H. Seliger [**] und Prof. Dr. F. Cramer
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[**] Gegenwärtige Adresse:
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] Vgl. z.B. J. Sugar u. J. J. Fox, Biochim. biophysica Acta 9, 269 (1952).

[2] R. W. Chambers, Biochemistry 4, 219 (1965).

[3] F. Cramer, W. Saenger, K. H. Scheit u. J. Tennigkeit, Liebigs Ann. Chem. 679, 159 (1964); vgl. auch [7].

[4] A. M. Michelson u. A. Todd, J. chem. Soc. (London) 1956, 3459.

[5] N. Imura, T. Tsuruo u. T. Ukita, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 16, 1105 (1968); K. Kikugawa, F. Sato, T. Tsuruo, N. Imura u. T. Ukita, ibid. 16, 1110 (1968).

[6] Siehe z.B. R. B. Merrifield, Science (Washington) 150, 178 (1965).

[7] F. Cramer u. F. Kathawala, Liebigs Ann. Chem. 709, 185 (1967); 712, 195 (1968).

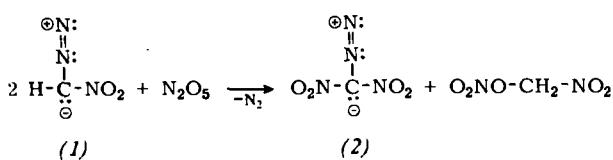
[8] Vgl. u.a. F. Cramer, R. Helbig, H. Hettler, K. H. Scheit u. H. Seliger, Angew. Chem. 78, 640 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 601 (1966); F. Cramer u. H. Köster, Angew. Chem. 80, 488 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 473 (1968).

Dinitrodiazomethan durch Nitrieren von Nitrodiazomethan

Von U. Schöllkopf und P. Markusch^[*]

Dinitrocarben interessiert uns bei unseren Untersuchungen über Heterocarbene, weil es nach der Theorie unter allen Carbenen am stärksten elektrophil sein sollte^[1]. Da die Photolyse und Thermolyse von Diazo-Verbindungen als

sicherster Weg zu Carbenen gilt, synthetisierten wir nun das kuriose Dinitrodiazomethan (2) durch Nitrieren von Nitrodiazomethan (1)^[2] mit Distickstoffpentoxid^[3].



Die farblose Verbindung (2), Fp = 65 °C (Zers.), explodiert auf Schlag, beim raschen Erhitzen sowie bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure^[4]. Ihre charakteristischen IR-Banden (KBr) sind 2120^[5] (vN₂) und 1475 bzw. 1315 cm⁻¹ (v_s bzw. v_{as}NO₂).

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 1.6 g (19 mmol) Nitrodiazomethan^[2] in 120 ml Methylchlorid werden während 30 min bei -30 °C 9 ml (9.7 mmol) einer 1.08 M Lösung von Distickstoffpentoxid in Methylchlorid zugetropft. Nach 4 Std. Rühren wird die Lösung bei Raumtemperatur im Vakuum auf ca.