

ZUR SYNTHESE DER OLIGOKONDENSATE AUS EINIGEN NUCLEINBASENHALTIGEN PROPANDIOLEN

Toshio KAWABATA, Nasuo UEDA, und Kiichi TAKEMOTO

Abteilung der Petroleumchemie, Technische Fakultät der Universität Osaka

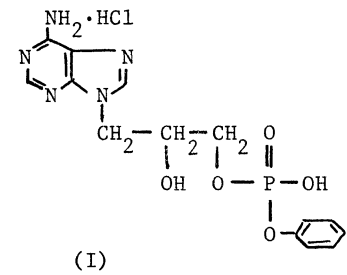
Yamadakami, Suita, Osaka

Die purin- sowie pyrimidinbasenhaltigen Propandiole wurden mit Phenylphosphorodichloridat umgesetzt. In einigen Fällen wurden oligomere Kondensate gewonnen, die Phosphoratome in der Hauptkette und Nucleinbasen in der Seitenkette enthalten. Aus dem neu hergestellten, ein Adeninrest enthaltenden Carbonat wurde durch Umsetzung mit Phosphorsäure auch die ähnliche Oligomere erhalten.

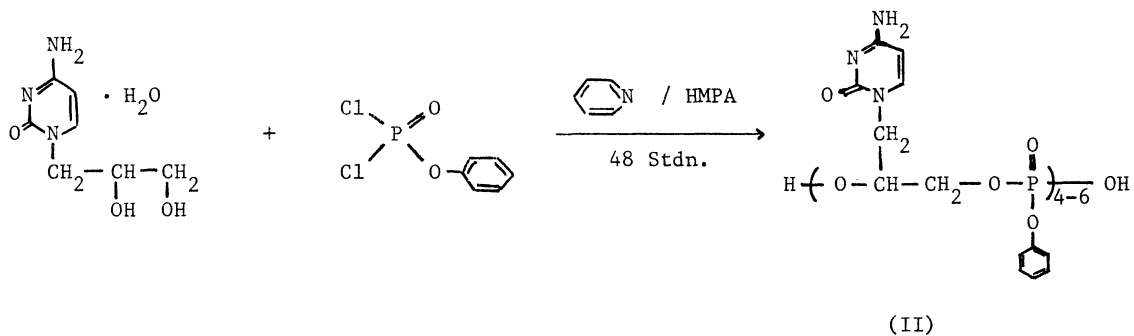
In einer früheren Mitteilung haben wir über die Synthese der purin- sowie pyrimidinbasenhaltigen Propandiole berichtet.¹⁾ Im Laufe von unseren Untersuchungen über die funktionellen Monomeren und Polymeren, vor allem diejenigen, die eine Nucleinbase als Seitenkette enthalten, hat es uns interessiert, die Reaktionsfähigkeit dieser Propandiole weiter zu versuchen. Wir haben gefunden, daß die adenin-, cytosin-, theophyllin-, uracil- und imidazolresthaltigen Propandiole mit Phenylphosphorodichloridat genug umsetzungsfähig sind, und außerdem, daß einige Propandiole auf diese Weise durch Kondensation zu oligomeren Substanzen geführt werden. In Zusammenhang damit soll aber bemerkt werden, daß Seita und Mitarbeiter sehr kürzlich unabhängig von unserem Versuche mit der Kondensation von 3- (3- und 9-Hypoxanthinyl)-1, 2-propandiolen beschäftigt haben.²⁾

Die Umsetzung von nucleinbasenhaltigen Propandiolen mit Phenylphosphorodichloridat wurde in Hexamethylphosphorsäuretriamidlösung in Gegenwart von Pyridin bei Raumtemperatur unter mehrstündigem Rühren durchgeführt. Beim Adeninderivat wurde das erhaltene, kristalline Produkt aus Wasser-Methanol (1 : 1)-Gemisch umkristallisiert. Beim Cytosinderivat wurde die zähe Lösung in Aceton eingegossen und durch Zentrifuge wurde das Produkt als weißes Pulver gewonnen. Bei anderen Fällen wurden die Produkte chromatographisch abgetrennt (Silicagel, eluiert mit Benzol/ Äthanol = 1/1), und durch wiederholtes Umfällen gereinigt.

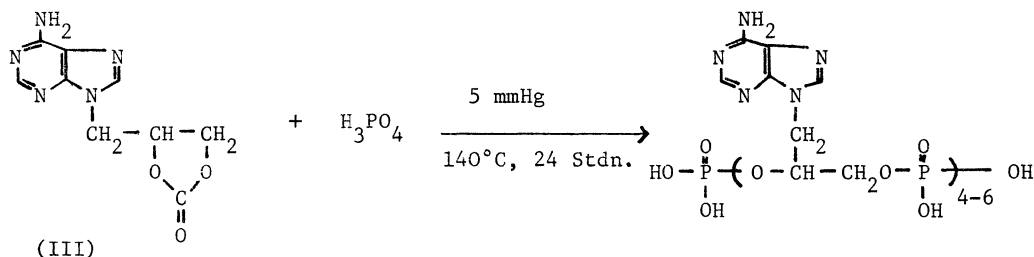
Die Produkte sind außer dem adeninhaltigen Derivat hygroskopisch und in Wasser, Methanol und Dimethylsulfoxid löslich. IR und NMR-Spektren bestätigen die Konstitutionen der Produkte. Beim Adenin-derivat erhielt man das HCl-Salz des 1:1 Kondensates (I). Bei allen anderen Derivaten ergab es sich, daß die Kondensationsprodukte oligomer waren, und aus den gelchromatographischen sowie osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen wurde gefunden, daß der Kondensationsgrad 2 bis 6 betrug. Als Beispiel ist die Umsetzung beim Cytosinderivat wie folgt wiedergegeben:



Als Beispiel ist die Umsetzung beim Cytosinderivat wie folgt wiedergegeben:



Als eine alternative Methode zur Gewinnung der Polykondensate wurde die Herstellung der Glykolcarbonate aus den Propandiolen und anschließende Kondensation der Carbonate versucht. Nach der Methode von Hampton und Nichol über die Herstellung des Glykolcarbonats der Ribose³⁾ konnte man das erzielte 1-Adenyl-2,3-propylencarbonat (III) durch Umsetzung der 3-(9-Adenyl)-1,2-propandiol mit Diphenylcarbonat in Dimethylformamidlösung bei 130°C in 37.5 %iger Ausbeute erhalten. Dagegen gelang aber diese Umsetzung bei allen anderen Propandiolen nicht. Das ein Adeninrest enthaltende Carbonat wurde zur weiteren Polymerisation unterworfen. Die Umsetzung wurde durch Erhitzen mit Phosphorsäure durchgeführt. Das dabei erhaltene, in Wasser lösliche und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkt war wieder oligomer. Weitere Versuche sind im Gange.



- 1) N.Ueda, T.Kawabata und K.Takemoto, *J.Heterocycl.Chem.*, **8**, 827 (1971).
- 2) T.Seita, K.Yamauchi, M.Kinoshita und M.Imoto, *Makromol.Chem.*, **148**, 321 (1971).
- 3) A.Hampton und A.W.Nichol, *Biochem.*, **5**, 2076 (1966).

(Eingegangen am 23. Oktober, 1972)