

- [4] *M. Winter, E. Palluy, M. Hinder & B. Willhalm*, *Helv.* **45**, 2186 (1962).
 [5] *W. Schöniger*, *Mikrochim. Acta* **1956**, 869.
 [6] *K. Grob & J. A. Völlmin*, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 218 (1970).
 [7] *K. E. Murray & G. Stanley*, *J. Chromatogr.* **34**, 174 (1968).
 [8] *K. Grob & G. Grob*, *Chromatographia* **4**, 422 (1971).
 [9] *K. Grob & G. Grob*, *Chromatographia* **5**, 3 (1972).
 [10] *K. Grob & H. J. Jaeggi*, *Chromatographia* **5**, 382 (1972).
 [11] *Regula Näf-Müller & B. Willhalm*, *Helv.* **54**, 1880 (1971).
 [12] *M. Winter & P. Enggist*, *Helv.* **54**, 1891 (1971).

183. Dipolmoment und Konformation von Imino-äther-Derivaten

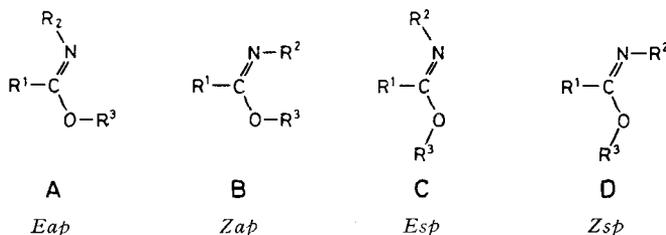
von **O. Exner** und **O. Schindler**

J.-Heyrovský-Institut für Polarographie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, 011, und Forschungsinstitut Wander AG, 3001 Bern

(24. V. 72)

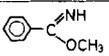
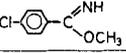
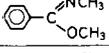
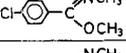
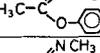
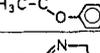
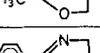
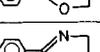
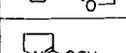
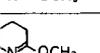
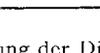
Summary. By means of the dipole moments of several imidic acid esters the conformation at the C—O bond and the configuration at the C=N bond have been determined. Use was made of the graphical comparison of a phenyl-derivative with the *para*-substituted analogue [7] in combination with cyclic model compounds having forced stereochemistry. The results obtained are conclusive for the N-alkyl-derivatives which are in the *Eap* form A. The imidic acid esters which are unsubstituted at the nitrogen are prevailing in the same *Eap* conformation A; another conformation, probably the *Zap* form B, may also be present in smaller amounts.

Für Carbonsäureester und deren Schwefel-Analoge wurde, von einigen Ausnahmen [1] abgesehen, eine starre, antiperiplanare Konformation¹⁾ gefunden [2]. Die Planarität ist durch die Mesomerie der Estergruppierung begründet [2] [6]. Da die Mesomerie-Möglichkeiten in der Iminoäthergruppierung, $R^1-C(=NR^2)OR^3$, nicht wesentlich verschieden von denjenigen der Ester sind, kann auch in diesem Fall eine planare Anordnung der funktionellen Gruppen angenommen werden; im Unterschied zu den Carbonsäureestern tritt aber hier eine zusätzliche Isomerie-Möglichkeit in der Stellung



¹⁾ Bei den Carbonsäureestern wurde diejenige Konformation, in der die beiden Alkylreste auf entgegengesetzter Seite der C—O-Bindung stehen, als *trans* (\equiv *antiperiplanar*, *ap*, [3]), die umgekehrte Konformation als *cis* (\equiv *synperiplanar*, *sp* [3]) bezeichnet. Dieser Nomenklatur folgen wir auch bei den Iminoäthern. *Z*-Konfiguration [4] an der C=N-Bindung nennen wir die *cis*-Anordnung des Substituenten am Stickstoff und der OR³-Gruppe; *E*-Konfiguration [4] definiert die umgekehrte Anordnung. Dies ist in Analogie zur *syn-anti*-Nomenklatur bei den Hydroxamsäure-Derivaten [5].

Tabelle 1. Gefundene Werte für Polarisationen ∞P_2 , Molekularrefraktionen R_D und Dipolmomente μ (in benzolischer Lösung bei 25°)

		n_D^{20}	d^{20}	R_D^{20} cm ³	∞P_2 cm ³	μ (5%) D	μ (15%) D
I		b) 1,5438	1,0664	40,01	98,6	1,66 ^{c)}	1,61
II		d) 1,5550 ^{e)}	1,2199 ^{e)}	44,63	110,6	1,77	1,70
III		f) 1,5255	1,0202	44,85	81,1	1,29	1,13
IV		g) 1,5417	1,1582	49,86	71,2	0,96	0,82
V		h) 1,5210	1,0230	44,41	132,6	2,05	2,00
VI		g) 1,5335 ^{e)}	1,1537 ^{e)}	49,38	221,8	2,88	2,84
VII		i) 1,4335	1,0088	21,94	58,8	1,32	1,28
VIII		j) 1,5665	1,1238	42,74	79,9	1,31	1,23
IX		g) k)	k)	47,5 ^{l)}	152,4	2,23	2,18
X		m) 1,4462	1,0382	25,47	49,4	1,05	0,99
XI		n) 1,4560	0,9769	31,49	65,6	1,26 ^{o)}	1,18

- a) Bei der Berechnung der Dipolmomente aus der Gesamtpolarisation ∞P_2 und der Molekularrefraktion R_D wurden Korrekturen von 5% bzw. 15% des R_D -Wertes für die Atompolarisation eingesetzt.
- b) A. Werner & J. Subak, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 1153 (1896).
- c) Für Benziminoäthylester wurde das Dipolmoment 1,70 D [5] bzw. 1,54 D [8] angegeben.
- d) F. C. Schaefer & G. A. Peters, J. org. Chemistry 26, 412 (1961).
- e) In unterkühltem Zustande gemessen.
- f) H. Paul, A. Weise & R. Dettmer, Chem. Ber. 98, 1450 (1965).
- g) Vgl. exp. Teil.
- h) P. Oxley & W. F. Short, J. chem. Soc. 1948, 1514.
- i) Th. Wagner-Jauregg & M. Roth, Chem. Ber. 93, 3036 (1960).
- j) A. A. Goldberg & W. Kelly, J. chem. Soc. 1948, 1919.
- k) n_D^{20} und d^{20} wurden nicht gemessen.
- l) Berechnet aus dem Wert für VIII und den von Vogel [12] angegebenen Inkrementen.
- m) H. Booth, A. W. Johnson & F. Johnson, J. chem. Soc. 1962, 98.
- n) O. Červinka, Chem. listy 52, 1145 (1958); W. Z. Heldt, J. Amer. chem. Soc. 80, 5880 (1958).
- o) [9] gibt 1,49 D an.

der Substituenten an der $-C=N$ -Bindung auf. Es müssen demzufolge mindestens vier verschiedene Konformationen, A–D, diskutiert werden.

Auf Grund von Dipolmoment-Messungen an Benzimino-äthyl-äther und dessen *p*-Nitro-Derivat vertrat der eine von uns in früheren Arbeiten [5] [7] die Ansicht, dass mehrere im Gleichgewicht stehende Formen vorliegen; die Dipolmomente schienen

sogar mit der Annahme ungehinderter Drehbarkeit um die C–O–Bindung konform. Demgegenüber gelangten *Lumbroso et al.* [6] [8] [9] durch den Vergleich der Dipolmomente des unsubstituierten Benziminomethyläthers (I) und von O-Methylvalerolactim (XI) zum Schluss, dass die *Eap*-Konformation A vorliege. Kernresonanzspektroskopische Studien an N-Alkyl-imino-äthern sprachen dafür, dass ein Gleichgewicht der *E*- und *Z*-Formen im Verhältnis 2:1 ausgebildet [10], oder dass die *Z*-Konformation bevorzugt sei [11]; beide Arbeiten, [10] und [11], liessen die Konformation an der C–O–Bindung unentschieden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Lösung des Problems wiederum mit Hilfe von Dipolmoment-Messungen versucht. Dabei machten wir von der früher beschriebenen [7] graphischen Methode Gebrauch; sie beruht auf dem Vergleich der Werte eines Phenyl-Abkömmlings mit denjenigen entsprechender *p*-substituierter Derivate (vgl. Tab. 1, I–VI). Zur Überprüfung der eingesetzten Werte der Bindungsmomente wurden auch die cyclischen Vertreter VII–XI, in denen die Konfiguration und teilweise auch die Konformation definiert sind, in die Untersuchung einbezogen. Die gefundenen Werte sind in der Tab. 1 zusammengefasst.

Für die Berechnung des theoretischen Dipolmomentes der vier Konfigurationen A–D wählten wir Bindungsmomente, die sich auf frühere Arbeiten [5] [13] stützen. Die Wahl geeigneter Bindungsmomente ist im vorliegenden Fall von besonderer Bedeutung, weil die –C=N-Bindung leicht polarisierbar ist [5] [14] und weil die Unterschiede der einzelnen Formen verhältnismässig klein sind. Ausserdem ist das richtige Verhältnis der Werte im benutzten Ansatz von Bedeutung. So kann die Berechnung mit verschiedenen Sätzen von Bindungsmomenten praktisch das gleiche resultierende Moment liefern [13] [15]. Als mesomeres Moment, m_2 (in der Richtung der C–C-Bindung) (vgl. Tab. 2), welches die Konjugation der –C=N-Bindung mit dem Phenylkern formal zum Ausdruck bringt, wurde der gleiche, schon bei den Estern und Thioestern benutzte Wert [2] [13] eingesetzt. Den Berechnungen liegen folgende Valenzwinkel zugrunde, $\angle\text{C–C–N} \equiv \angle\text{O–C–N} = 123^\circ$; $\angle\text{C–N–C} = 114^\circ$; $\angle\text{C–O–C} = 113^\circ$; sie wurden durch graphische Vektoraddition (Genauigkeit, 0,03 D) durchgeführt.

Tabelle 2. Zur Berechnung der Dipolmomente von A–D eingesetzte Bindungsmomente

Bindung	μ , D	Bindung	μ , D
H–C _{al}	0,30	C–N	0,45
H–C _{ar}	0	C=N	1,8
H–N	1,31	C _{ar} –Cl	1,60
C–O	0,74	μ_m (m_2)	0,3

Die Richtigkeit der eingesetzten Parameter lässt sich durch Vergleich der berechneten mit den experimentell gefundenen Werten der Oxazolidin-Derivate VII, VIII und IX überprüfen. An Stelle der theoretischen Dipolmomente 0,84 D (VII); 0,84 D (VIII) und 1,85 D (IX) wurden gefunden: 1,28 D; 1,23 D und 2,18 D. Die Übereinstimmung ist nicht besonders gut. Der Vergleich erlaubt, die zulässige Genauigkeit von ca. 0,4 D für die Näherungsmethode bei Verwendung konstanter Bindungsmomente abzuschätzen. Auch ist diskutabel, wie weit die Oxazolidin-Derivate VII–IX, wie überhaupt fünfgliedrige Ringsysteme, als Modellsysteme für offenkettige Derivate Verwendung finden können [16].

In X und XI, mit semicyclischer Iminoäther-Gruppierung ist die *E*-Konfiguration an der $-C=N$ -Bindung definiert; die Stereochemie an der $-C-O$ -Bindung ist unbekannt. Für die *Eap*-Form A berechnet sich für X und XI 0,97 D; die berechneten Werte der *Esp*-Form betragen für X 2,88 D und für XI 2,85 D. Die gefundenen Werte, 1,05 D für X und 1,26 D für XI sprechen eindeutig für die *Eap*-Konfiguration²⁾, d.h. die stereochemische Stellung der Alkoxygruppe ist die gleiche wie sie bei den Estern und deren Schwefel-Analogen gefunden wurde [2] [13].

Diese Teilergebnisse erlauben eine Diskussion der offenkettigen Vertreter. In Fig. 1 sind die für die Konformationen A–D der Verbindungen III und IV berechneten Dipolmomente eingetragen, und zwar auf der Abszisse μ^2 für III, auf der Ordinate μ^2 für das *p*-Chlor-Derivat IV. Jede Konformation ist durch einen Punkt charakterisiert; die Verbindungslinien entsprechen entweder quantitativ verschiedenen zusammengesetzten Gemischen der Konformeren oder den nicht ebenen Übergangskonformationen, die aus der Rotation um die $-C-O$ -Bindung resultieren. Aus dem in Fig. 1 eingetragenen experimentell gefundenen Wert folgt eindeutig, dass die Konformation in III und IV weitaus überwiegend oder ausschliesslich *Eap* (entspr. A) ist. Dieses Resultat kann mit den oben diskutierten Oxazolidin-Derivaten VIII und IX erhärtet werden. Der experimentell gefundene Werte (vgl. Fig. 1) deckt sich mit demjenigen der *Zap*-Konformation B³⁾, in welche die beiden cyclischen Iminoäther gezwungen sind.

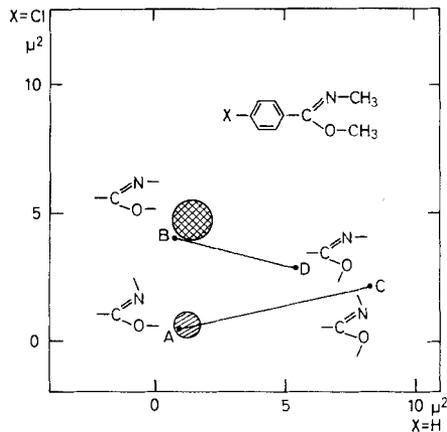


Fig. 1. Vergleich der ber. Dipolmomente für die Konformationen A–D von III (Abszisse) und IV (Ordinate)

▨ exper. gefunden für III und IV; ⊗ exper. gefunden für VIII und IX.

Das zweite Paar der N-alkylsubstituierten Derivate V und VI liefert im wesentlichen das gleiche Resultat (vgl. Fig. 2), wenn auch die Übereinstimmung des theoretischen

- 2) Die genaue Kenntnis der Konformation des sechsgliedrigen Ringes in XI ist für die Berechnung unwesentlich unter der Annahme, dass die Atome C⁶N C² C³ in einer Ebene liegen.
- 3) In diesem Vergleich ist eine Ungenauigkeit enthalten, indem die Valenzwinkel in XI und X etwas verschieden sind von denjenigen, die der Berechnung von III und IV zugrunde liegen; auch fehlen in den Oxazolidin-Derivaten zwei H-Atome. Mit Rücksicht auf die begrenzte Genauigkeit der Methode können diese Unterschiede vernachlässigt werden.

schen Wertes mit dem experimentellen weniger gut ist. Die Substitution am Sauerstoff mit einem Arylrest hat sich auch bei der Abklärung der Konformation der Estergruppierung als wenig geeignet erwiesen [13]. Die Schwierigkeiten der Berechnung beruhen in der quantitativen Erfassung der Konjugation des Sauerstoffes mit dem Phenylkern; je nach Verdrehung des Phenylkerns aus der Ebene wird diese Grösse andere Werte annehmen. Im vorliegenden Fall kann durch Einführung eines mesomeren Momentes von 0,3 D für die Konjugation von $-O-C_6H_5$ eine bessere Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Wert erreicht werden (vgl. die gestrichelten Geraden in Fig. 2); die Korrektur hat aber als willkürlich zu gelten.

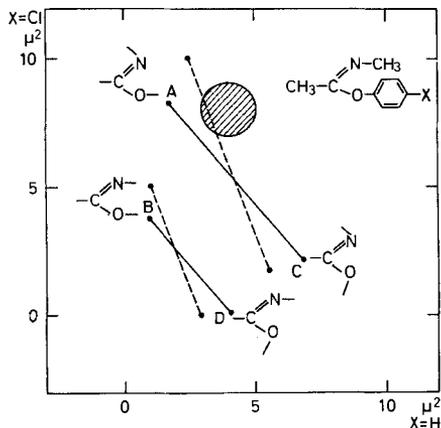


Fig. 2. Vergleich der ber. Dipolmomente für die Konformationen A–D von V (Abszisse) und VI (Ordinate)

● exper. gefunden für V und VI; gestrichelte Geraden: vgl. Text.

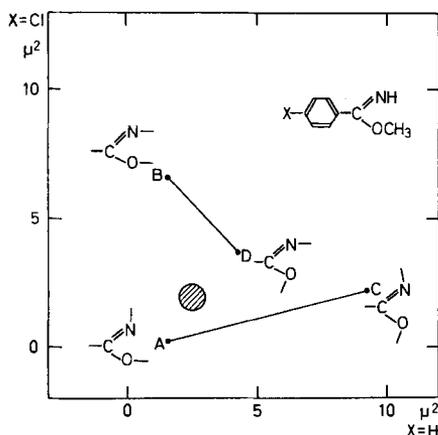


Fig. 3. Vergleich der ber. Dipolmomente für die Konformationen A–D von I (Abszisse) und II (Ordinate)

● exper. gefunden für I und II.

Für das Paar der am Stickstoff unsubstituierten Iminoäther I und II (vgl. Fig. 3) lässt sich auch die *Eap*-Form A ableiten. Aus der Abweichung des berechneten mit dem exper. gefundenen Wert kann jedoch geschlossen werden, dass neben der Konformation A auch die *Zap*-Form B bis zu etwa 25% realisiert sein kann. (Das Auftreten der Formen C und D, sowie nicht ebener Konformationen halten wir auf Grund der bei Estern und ähnlichen Verbindungen gemachten Erfahrungen [2] [13] sowie den besprochenen Resultaten an X und XI für wenig wahrscheinlich).

Auf Grund der an den cyclischen Derivaten VII–XI gewonnenen Resultaten lässt sich zusammenfassend sagen, dass in I–VI die *sp*-Formen C und D nicht ausgebildet werden; die *Zap*-Form B kann nur in untergeordneter Menge vertreten sein. Anhaltspunkte für deren Vorhandensein konnten nur in I und II gefunden werden. Die *Eap*-Konformation A gibt die Stereochemie der hier untersuchten Iminoäther wieder. Die Befunde stimmen im wesentlichen mit denen von *Lumbroso et al.* [8] [9] sowie *Kandel & Cordes* [10] überein. Sie stehen im Widerspruch zu den Resultaten von *Moriarty et al.* [11], welche der *Z*-Konfiguration an der $-C=N$ -Bindung den Vorzug geben.

Wenn die *Eap*-Konformation in der Imino-äther-Gruppierung als erwiesen anerkannt wird, so kann versucht werden, das Gruppenmoment in seine Komponenten

zu zerlegen. Nach der früher beschriebenen Methode [2] lässt sich aus I, II, Benziminoäthyläther sowie 4-Nitro-benziminoäthyläther [5] das mittlere Moment der $-C(=NH)-O-$ -Gruppe (d.h. incl. beider C-O-Bindungen, excl. der O-Alkylgruppe) zu 1,83 D in Richtung 127° zur C-C-Bindung ableiten. Dieser Wert steht denjenigen für die $-COO-$ (1,89 D; 115°) und $-CS-O-$ -Gruppe (2,40 D; 120°) [2] recht nahe. Auf dieselbe Weise wurde das Moment für die $-C(=NCH_3)-O-$ -Gruppe zu 1,43 D unter dem Winkel 157° geschätzt. Aus der Fig. 4, in welcher diese Gruppenmomente und ihre Komponenten aufgezeichnet sind, ist ersichtlich, dass das Moment des $-C=N-$ -Teiles offenbar die Hauptkomponente darstellt, während die Vektorsumme der beiden C-O-Bindungen in entgegengesetzter Richtung liegt. In Fig. 4 sind ausserdem zwei mesomere Momente dargestellt; m_2 ist ein Mass der Konjugation der funktionellen Gruppe mit dem Phenylkern, m_1 soll nach *Lumbroso & Schuifl* [6] die Konjugation in der Gruppierung $-C(=NH)-O-$ zum Ausdruck bringen.

Aus der Fig. 4 ist ersichtlich, dass sich das Moment der $-C(=NCH_3)-O-$ -Gruppe zwanglos aus den betreffenden Komponenten zusammensetzen lässt, besonders wenn gewisse kleinere Werte für die mesomeren Momente m_2 und m_1 mitgezählt werden. Bei m_1 sehen wir jedoch keine Bestätigung für den angegebenen hohen Wert [6]. Im Unterschied hierzu kann das Gruppenmoment der $-C(=NH)-O-$ -Gruppe nicht restlos

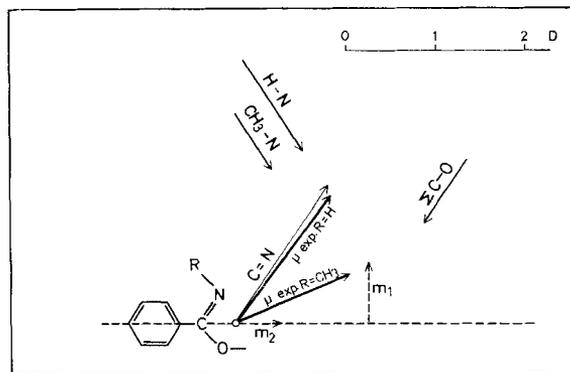


Fig. 4. Experimentelles Gesamtmoment für $-C(=NH)-O-$ in aromatischen Derivaten und seine Komponenten

m_1 und m_2 sind mesomere Momente für die Konjugation $-O-C=N-$ und $C_6H_5-C=N-$.

durch die gegebenen Bindungsmomente erfasst werden. Das grosse Moment N-H verursacht die Abweichung, die auch nicht durch die Annahme eines besonders grossen Momentes m_1 oder durch ein Moment des freien Elektronenpaares am Stickstoff-Atom beseitigt werden kann. Der wahrscheinlichste Grund ist die Anwesenheit anderer Formen als die *Eap*-Konformation, für deren Nachweis die Darstellung der Fig. 4 empfindlicher ist als die Fig. 1-3. Bei Anwesenheit mehrerer Formen stellt das effektive Dipolmoment den quadratischen Mittelwert dar und kann nicht mehr als Vektor behandelt werden; eine Aufteilung in die einzelnen Komponenten ist unter diesen Voraussetzungen nicht zulässig.

Die gemessenen Molekularrefraktionen geben die Möglichkeit, das Inkrement der funktionellen Gruppe zu bestimmen und zu diskutieren. Mit Hilfe der von *Vogel* [12]

angegebenen Inkrementen werden für die aromatisch gebundene Gruppierung $-C(=N)-O$ 8,12 cm³ und für die entsprechend aliphatische gebundene ca. 7,2 cm³ gefunden. Die Exaltation von 0,9 cm³ liegt zwischen derjenigen der Ester und ihrer Thioanalogen [2] und beweist die Konjugation der Gruppierung mit dem Benzolkern. Ein mesomeres Moment in der Grössenordnung, wie es für die Ester gefunden wurde, scheint demnach durchaus vernünftig. Aus dem Wert 7,2 cm³ und den Inkrementen der einzelnen Atome [12] erhält man als Exaltation für die Konjugation innerhalb der funktionellen Gruppe 0,25 cm³. Dieser Wert ist in der gleichen Grössenordnung wie für die $O=C-O$ - und die $S=C-O$ -Gruppierungen [2]; dabei ist zu beachten, dass für derart kleine Werte das additive Schema nicht mehr verlässlich ist.

Wir danken Frau *M. Kuthanová* für die Messungen der Dielektrizitätskonstanten und Bestimmungen der Dichten, die unter der Leitung von Herrn Dr. *V. Jehlička* am Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie, Prag, ausgeführt wurden.

Experimenteller Teil

Messung der Dipolmomente: Die Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten und der Dichten wurden nach der früher beschriebenen Methode [7] [13] durchgeführt. Die Berechnung der Dipolmomente erfolgte nach *Halverstadt & Kumler* [17]. Als Korrektur der Atompolarisation wurden 5% bzw. 15% des R_D -Wertes eingesetzt.

p-Chlor-N-methyl-benzimidäure-methylester (IV): 20,0 g (0,13 Mol) *p*-Chlorbenzyliden-methylamin wurden mit einer Lösung von 15,6 g *t*-Butylhypochlorit in 400 ml abs. Äther und 5 Tropfen Methanol versetzt und während 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf 20° fügte man die Lösung von 3,16 g Na in 70 ml Methanol zu und filtrierte nach 2 Std. über Hyflo-Supercel. Der Rückstand des im Vakuum eingedampften Filtrates wurde in abs. Äther aufgenommen, von ungelösten Anteilen durch Papier filtriert und im *Claisen*kolben unter Feuchtigkeitsausschluss destilliert; Kp. 114–116°/14 Torr. Ausbeute 19,23 g.

$C_9H_{10}ClNO$	Ber. C 58,9	H 5,5	Cl 19,3	N 7,6%
(183,6)	Gef. „ 58,6	„ 5,5	„ 19,7	„ 8,0%

N-Methyl-acetimidsäure-(4-chlor-phenyl)-ester (VI): Eine Lösung von 21,3 g von *O*-(Benzolsulfonyl)-acetonoxim, Smp. 50–52°, in 50 ml Toluol wurde mit 12,8 g *p*-Chlorphenol in 20 ml Toluol versetzt und während 70 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnte man die Lösung mit Äther und schüttelte bei 0° 4mal mit 3N NaOH, 2mal mit Wasser und 2mal mit Sole aus. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 dampfte man die Lösung im Vakuum ein und destillierte den Rückstand im *Claisen*kolben mit *Vigreux*-Aufsatz; Kp. 114°/12 Torr; Ausbeute 12,45 g.

$C_9H_{10}ClNO$	Ber. C 58,9	H 5,5	Cl 19,3	N 7,6%
(183,6)	Gef. „ 58,9	„ 6,0	„ 19,5	„ 7,6%

Das Destillat erstarrte nach kurzer Zeit, Smp. 34°.

Pikrat von VI: Aus Äther gelbe Klötze, Smp. 138–142°.

$C_{15}H_{13}ClN_4O_8$	Ber. C 43,7	H 3,2	Cl 8,6	N 13,6%
(412,7)	Gef. „ 43,7	„ 3,2	„ 8,6	„ 13,5%

2-(4-Chlorphenyl)-oxazolidin (IX): Zu einer im Eisbad gerührten Lösung von 35 g Bromäthylamin-hydrobromid in 60 ml Wasser wurden gleichzeitig 28,4 g *p*-Chlorbenzoylchlorid und 67 ml 5N NaOH innerhalb von 35 Min. zugetropft und während 60 Min. bei 0° weitergerührt. Der ausgefallene Kristallbrei wurde abgenutscht und mehrere Male mit kleinen Portionen Eiswasser gewaschen. Eine Probe des β -Bromäthyl-*p*-chlorbenzamidess wurde aus Benzol umkristallisiert; Smp. 112–114°.

$C_9H_9BrClNO$ (261,7)	Ber. C 41,2	H 3,5	N 5,3%	Gef. C 41,5	H 3,6	N 5,4%
------------------------	-------------	-------	--------	-------------	-------	--------

Eine Lösung von 31,7 g des beschriebenen Amides in 54 ml Alkohol wurde bei 55° mit 28 ml 5N NaOH versetzt und zunächst 15 Min. bei 55° und anschliessend 30 Min. bei 20° gehalten. Nach dem Verdünnen mit 150 ml Wasser wurde 3mal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt, die

Ätherphasen mit Wasser und Sole gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand der cingedampften Lösungen lieferte aus Äther/Hexan 23,6 g farblose Platten, Smp. 80–83°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ClNO}$	Ber. C 59,5	H 4,4	Cl 19,5	N 7,7%
(181,6)	Gef. ,, 58,9	,, 4,6	,, 19,2	,, 7,7%

Pikrat von IX: Aus Methanol gelbe Prismen, Smp. 194–196°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClN}_4\text{O}_8$	Ber. C 43,9	H 2,7	Cl 8,6	H 13,6%
(410,7)	Gef. ,, 43,7	,, 2,8	,, 8,7	,, 13,7%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Ōki & H. Nakanishi*, Bull. chem. Soc. Japan **43**, 2558 (1970).
- [2] *O. Exner, V. Jehlička & J. Fírl*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. **36**, 2936 (1971).
- [3] *W. Klyne & V. Prelog*, Experientia **16**, 521 (1960).
- [4] *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca & J. E. Rush*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 509 (1968); *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, A. E. Petrarca, W. H. Powell & J. E. Rush*, J. chem. Docum. **8**, 30 (1968).
- [5] *O. Exner, V. Jehlička & A. Reiser*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. **24**, 3207 (1959).
- [6] *H. Lumbroso & P. J. W. Schuijl*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. **264C**, 925 (1967).
- [7] *O. Exner & V. Jehlička*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. **30**, 639 (1965).
- [8] *H. Lumbroso, D. M. Bertin & P. Reynaud*, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. **267**, 399 (1965).
- [9] *H. Lumbroso & D. M. Bertin*, Bull. Soc. chim. France **1970**, 1728.
- [10] *M. Kandel & E. H. Cordes*, J. org. Chemistry **32**, 3061 (1967).
- [11] *R. M. Moriarty, C. L. Yeh, K. C. Ramey & P. W. Whitehurst*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6360 (1970).
- [12] *A. I. Vogel*, J. chem. Soc. **1948**, 1833.
- [13] *O. Exner, Z. Fidlerová & V. Jehlička*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. **33**, 2019 (1968).
- [14] *H. Lumbroso & G. Pifferi*, Bull. Soc. chim. France **1969**, 3401.
- [15] *H. F. van Woerden & E. Havinga*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **86**, 353 (1967).
- [16] *O. Exner, V. Jehlička & J. Fírl*, Coll. Czechoslov. chem. Commun. **37**, 466 (1972).
- [17] *I. F. Halverstadt & W. D. Kumler*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2988 (1942).

184. Nucleoside und Nucleotide. Teil 3. Über die Polykondensation von Thymidin-3'-phosphat nach der Triestermethode¹⁾

von **W. Falk** und **Ch. Tamm**

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(13. V. 72)

Summary. Condensation of a mixture of 25 mole per cent of 5'-O-*p*-methoxy-trityl-thymidine 3'-[(β -cyanoethyl)phosphate] and 75 mole per cent of thymidine 3'-[(β -cyanoethyl)phosphate] in pyridine yielded a mixture of oligonucleotides, the largest being the pentanucleotide. It was demonstrated that longer chains are not obtained due to the formation of a C-pyridinium-thymidine nucleotide. For avoiding this undesired side reaction, the condensation was carried out using *sym.*-collidine as solvent. The analogous side reaction was not observed, longer chains of oligonucleotides were not obtained, however.

1. Einleitung. – Die chemische Synthese von Polynucleotiden kann entweder nach dem Prinzip der sog. Diester- oder nach der Triester-Methode erfolgen. Bei der

¹⁾ Teil 2: [1].