

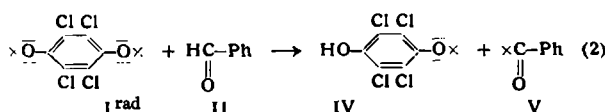
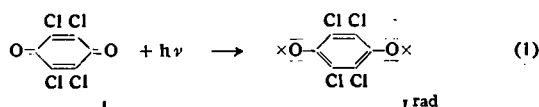
Zur Photochemie des Chloranils

Von Prof. Dr. GÜNTHER O. SCHENCK und
G. KOLTZENBURG

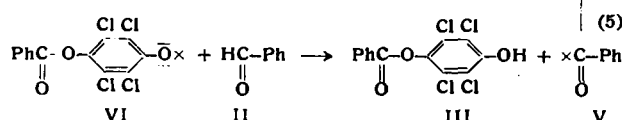
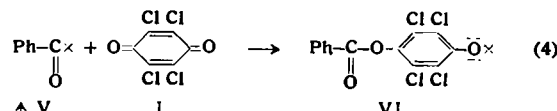
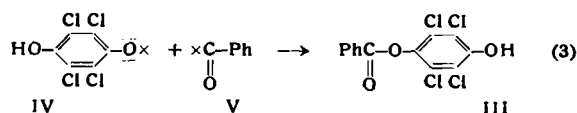
Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen

R. F. Moore und W. A. Waters¹⁾ belichteten Chloranil (I) mit Benzaldehyd (II) und erhielten Tetrachlorhydrochinon-monobenzoat (III). Im Rahmen früher aufgenommenen Untersuchungen über die Photoreaktionen der Chinone²⁾ fanden wir, daß die schon lange bekannten Photoadditionen³⁾ von Chinonen an Aldehyde und ebenso die von Chloranil an Benzaldehyd bei Zimmertemperatur mit Quantenausbeuten < 1 ablaufen. Das aus I im photochemischen Primärakt (1) entstehende phototrop-isomere Di-radikal I^{rad} vermag als echtes Sauerstoff-Radikal stark zu dehydrieren und setzt sich daher in der Sekundärreaktion (2) mit II zu Semichinon (IV) und Benzoylradikal (V) um. Nach (3) vereinigen sich IV und V zu III.

Die englischen Autoren formulieren statt (3) eine Radikalkettenreaktion mit sehr langen Ketten der Glieder (4) und (5), die sie analog auch für die sonstigen, zu Hydrochinonestern führenden Photoreaktionen der Chinone mit Aldehyden¹⁾ annehmen. Im Bereich von Quantenausbeuten unter 1 sind jedoch Kettenreaktionen nicht möglich und somit für den hier behandelten Fall experimentell ausgeschlossen.



- ¹⁾ R. F. Moore u. W. A. Waters, J. Chem. Soc. [London] 1953, 238, 3405; vgl. auch diese Ztschr. 65, 329 [1953].
²⁾ G. O. Schenck, diese Ztschr. 62, 481 [1950]; Z. Elektrochem. 55, 509 [1951]; diese Ztschr. 64, 12 [1952]; G. O. Schenck u. G. A. Schmidt-Thomé, Ann. Chem. 584, 199 [1953].
³⁾ H. Klinger, Ann. Chem. 249, 137 [1888]; 382, 201 [1911]. H. Klinger u. O. Standke, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 1340 [1891]. H. Klinger u. W. Kolvenbach, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1214 [1898]. A. Schönberg u. R. Moubasher, J. Chem. Soc. [London] 1939, 1430. A. Schönberg u. A. Mustafa, J. Chem. Soc. [London] 1947, 997. A. Mustafa, Nature [London] 166, 108 [1950]; J. Chem. Soc. [London] 1949, 83. A. Schönberg, N. Latif u. R. Moubasher, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1364. A. Schönberg, A. Mustafa u. S. M. A. D. Zayed, J. Amer. chem. Soc. 75, 4302 [1953].



Daß die Erwartung einer Kettenreaktion nach (4) und (5) berechtigt war, jedoch erst bei höheren Temperaturen eintritt, ergaben Versuche mit thermisch aus Benzaldehyd mittels Dibenzoylperoxyd erzeugten Benzoylradikalen⁴⁾. Fügt man zu 10 g I in 100 g II bei 120 °C in 1 Std. portionsweise 1 g Dibenzoylperoxyd, so werden 75 bis 80 % d.Th. III (Kettenlänge etwa 5 bis 6) gebildet. Bei 80 °C finden im Mittel etwa drei Reaktionsfolgen nach (4) und (5) mit anschließendem Kettenabbruch nach (3) statt. Kocht man jedoch 10 g I in 100 g II ohne Zusatz 5 Stdn. unter Rückfluß (188°), so entsteht fast quantitativ III mit etwa 0,1 % d.Th. Tetrachlorhydrochinon-dibenzoat. Die Reaktion verläuft demnach bei 188 °C über sehr lange Radikalketten im Sinne von W. A. Waters und erinnert an die von R. Criegee⁵⁾ beschriebene thermische Bildung der Hydrochinon-monoäther aus Dichlorchinizarinchinon mit Tetralin oder Cyclohexen. (Sämtliche Versuche unter O₂-freiem Stickstoff).

Photoaddition: 5 g I werden in 70 g II unter Rühren mit Stickstoff mit einer gläsernen, wassergekühlten Tauchlampe (Quecksilberhochdruckbrenner der Osramlampe HQA 500, 125 Watt) 3 Stdn. bei 12 °C bestrahlt, wobei alles I in Lösung geht. Ausbeute 2,5 g III (35 % d.Th., wie von Moore und Waters angegeben); Quantenausbeute < 0,2. Die Hauptmenge der auch von uns beobachteten Verharzungsprodukte entstammt einer direkten photochemischen Reaktion des Benzaldehyds.

Eingeg. am 17. Juli 1954 [Z 118]

⁴⁾ F. F. Rust, F. H. Seibold u. W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 70, 3258 [1948].

⁵⁾ R. Criegee, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2758 [1936].

Versammlungsberichte

Chemie und Biologie der Pteridine

Auf Einladung der Ciba-Foundation, London, fand vom 22. bis 26. 3. 1954 das 2. Symposium über „die Chemie und Biologie der Pteridine“ unter dem Vorsitz von Prof. Dr. A. Albert, Australian National University, Canberra, und Dr. W. Jacobsen, Strangeways Research Laboratories Cambridge statt. Aus den USA und den verschiedenen Ländern Europas waren 29 Mitglieder zu Vorträgen eingeladen, als deutsche Vertreter Prof. Dr. R. Tschesche und Doz. Dr. F. Korte aus Hamburg.

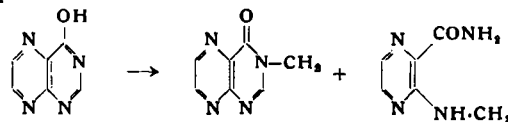
E. C. TAYLOR, jr., Urbana: Ringöffnungen an Pteridinen.

Vortr. gab eine Übersicht über Abbaureaktionen an Pteridinen, wobei einer oder beide Ringe im Pteridin-System abgebaut werden. Die Verwendung und Synthese der Pteridine *in vivo* kann Ringöffnungen einschließen; der endgültige Abbau und auch die (wenn auch bisher noch hypothetische) Umwandlung der Pteridine in andere heterocyclische Verbindungen, wie z. B. Purine, muß über die Öffnung der Ringe verlaufen.

HAMISH C.S. WOOD, Glasgow: Alkylierung von Pteridinen.

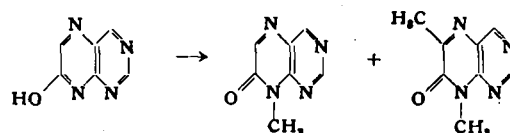
Die Alkylierung einiger einfacher Oxy-pteridine wurde untersucht. Im allgemeinen sind die Produkte N-Alkyl-pteridone. Ihre Konstitution wurde durch Abbau zu den Pyrazin-Derivaten und Vergleich mit synthetischen Pteridonen bestimmt. Bei Behand-

lung mit Dimethylsulfat entsteht aus 4-Oxypteridin eine Mischung aus 3-Methyl-4-pteridon und 2-Methylamino-pyrazin-3-carbonamid.



1-Methyl-4-pteridon wurde ebenfalls synthetisiert und näher untersucht. Methylierung von 4-Oxy-pteridin mit Diazomethan ergibt 3-Methyl-4-pteridon und 4-Methoxy-pteridin.

Aus 7-Oxy-pteridin entsteht mit Diazomethan oder Dimethylsulfat 8-Methyl-7-pteridon. Ein Überschuß von Diazomethan ergibt die Umwandlung zu 6,8-Dimethyl-7-pteridon.



Die Methylierung von 2-Oxy-pteridin und 6-Oxy-pteridin wurde mit ähnlichen Methoden untersucht. Die Behandlung von 2,4-