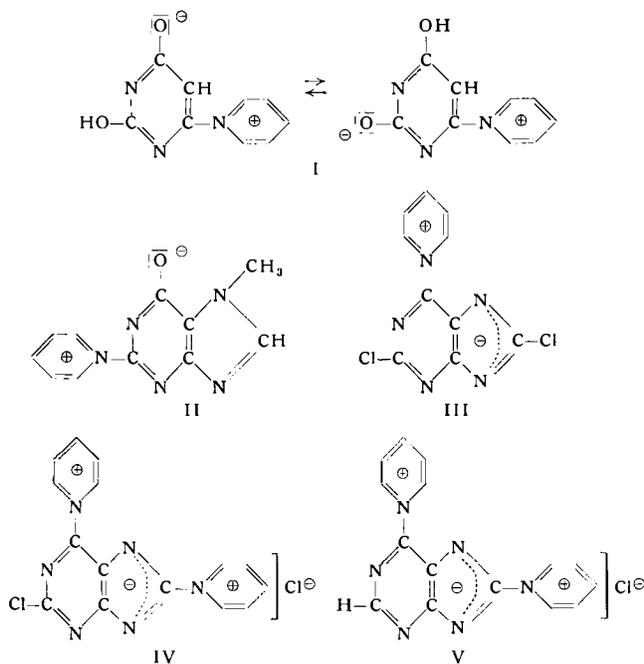


## Über Pyridinium-pyrimidin- und Pyridinium-purin-betaine

Von Prof. Dr. H. BREDERECK, Dr. O. CHRISTMANN,  
Dipl.-Chem. I. GRAUDUMS und Dipl.-Chem. W. KOSER  
Institut für org. Chemie und org.-chem. Technologie, T. H. Stuttgart

Bei der Umsetzung chlorierter Pyrimidin- und Purinverbindungen mit Pyridin konnten wir stark fluoreszierende Pyridinium-betaine synthetisieren. So haben wir aus 4-Chlor-uracil 4-Pyridinium-uracil-betain (I), aus 2-Chlor-7-methyl-hypoxanthin 2-Pyridinium-7-methyl-hypoxanthin-betain (II), aus 2.6.8-Trichlor-purin in alkoholischer Lösung 6-Pyridinium-2.8-dichlor-purin-betain (III) und in Pyridin allein 6.8-Dipyridinium-2-chlor-purin-betain-chlorid (IV) erhalten. 6.8-Dichlor-purin bildet sowohl in Pyridin allein als auch in alkoholischer Lösung 6.8-Dipyridinium-purin-betain-chlorid (V).

Die Verbindungen I und II stellen N.O-Betaine, die Verbindung III ein N.N-Betain dar und die Verbindungen IV und V vereinigen in sich eine N.N-Betain- und eine quartäre Salzstruktur. N.N-Betaine waren in der Purinreihe noch nicht bekannt.

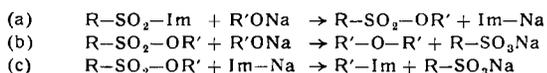


Eingegangen am 4. August 1960 [Z 946]

## Äthersynthese mit Sulfonsäure-Imidazoliden

Von Doz. Dr. H. A. STAAB und Dipl.-Chem. K. WENDEL  
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Imidazole aromatischer Sulfonsäuren, R-SO<sub>2</sub>-Im, die aus den freien Sulfonsäuren und N,N'-Carbonyl-diimidazol oder aus Sulfonsäurechloriden und Imidazol in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden<sup>1)</sup>, setzen sich bei Raumtemperatur mit Alkoholaten R'-ONa im Molverhältnis 1:2 mit guten Ausbeuten zu Äthern R'-O-R' vom Typ des Diinnamyl- oder Dibenzyläthers um. Beispielsweise erhielten wir den Diinnamyläther in einer Ausbeute von 72%, als wir bei Raumtemperatur eine benzolische Lösung von p-Toluolsulfonsäure-imidazolid (Fp 78–78,5 °C) unter Rühren zu einer Aufschlammung von Zimtalkoholat in Benzol tropfen ließen. Beim analogen Umsatz von p-Toluolsulfonsäure-imidazolid mit Benzylalkoholat wurden 63% Dibenzyläther erhalten. Daneben entstanden 24% N-Benzyl-imidazol. Zu dieser Nebenreaktion kommt es dadurch, daß mit der zweiten Stufe der Äthersynthese (b) die Umsetzung des intermediär gebildeten Sulfonsäureesters mit dem ebenfalls im Reaktionsschritt (a) entstandenen Imidazol-natrium konkurriert (c):



Der Reaktionsablauf läßt sich bevorzugt im Sinne der N-Substitution des Imidazols (c) lenken, wenn man gewährleistet, daß im Reaktionsgemisch stets Imidazol-natrium für die Reaktion mit dem Sulfonsäureester zur Verfügung steht, während die Alkoholatkonzentration klein gehalten wird. Wir haben z. B. N-Benzyl-imidazol in 90% Ausbeute erhalten, als wir bei Raumtemperatur

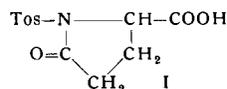
zu einer Lösung, die Imidazol-natrium und Benzylalkohol in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1,2:1 enthielt, eine Lösung von einem Äquivalent Benzolsulfonsäure-imidazolid (Fp 83–84 °C) tropfen ließen. Eingegangen am 9. August 1960 [Z 956]

<sup>1)</sup> H. A. Staab u. K. Wendel, Chem. Ber., im Druck.

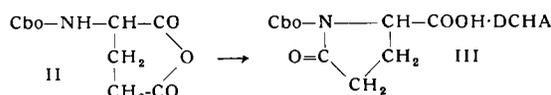
## Herstellung von Carbobenzoxy-L-pyroglytaminsäure

Von Dr. H. GIBIAN und Dr. E. KLIEGER  
Hauptlaboratorium der Schering AG., Berlin

N-Tosyl-L-pyroglytaminsäure (I) (1-p-Tosyl-L-pyrrolid-5-on-2-carbonsäure) wurde vor einiger Zeit zur Synthese von Glutamylobzw. Glutamylpeptiden eingeführt<sup>1,2)</sup>. Nachteilig ist die energetische Bedingungen erfordernde Abspaltung des Tosylrestes. Carbobenzoxy-L-pyroglytaminsäure war bisher unter analogen Bedingungen nicht zugänglich<sup>1)</sup>.



Wir fanden, daß das leicht zugängliche<sup>3)</sup> Carbobenzoxy-L-pyroglytaminsäure-anhydrid(II) mit Dicyclohexylamin (DCHA) in wasserfreiem Tetrahydrofuran/Äther spielend in die gewünschte Carbobenzoxy-L-pyroglytaminsäure umlagert, die als Dicyclohexylamin-Salz (III) nahezu quantitativ isoliert wird:



Fp = 199–200 °C, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –18,1°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –19,8°  
(c = 3,05 in Chlf.) IR: Lactambande bei 1700 cm<sup>-1</sup>

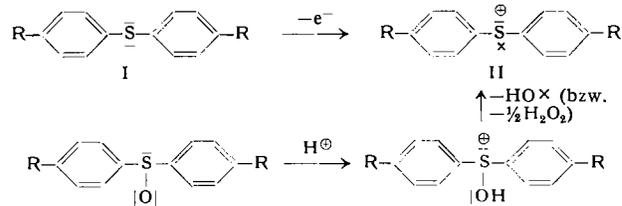
Eingegangen am 10. August 1960 [Z 954]

<sup>1)</sup> J. Rudinger, Collect. czechoslov. chem. Commun. 19, 365, 375 [1954]. — <sup>2)</sup> J. M. Swan u. V. du Vigneaud, J. Amer. chem. Soc. 76, 3110 [1954]. — <sup>3)</sup> W. J. Le Quesne u. G. T. Young, J. chem. Soc. [London] 1950, 1954.

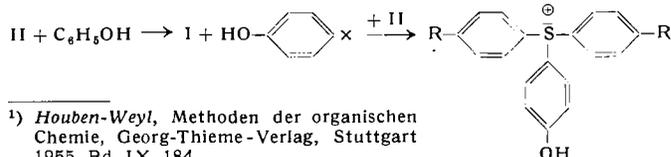
## Organische Schwefel-Radikationen, Sulfiniumsalze

Von Doz. Dr. ULRICH SCHMIDT,  
cand. chem. K. KABITZKE und Dipl.-Chem. K. MARKAU  
Chem. Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg. und Institut für Elektroerkerstoffe d. Fraunhofer-Gesellschaft, Freiburg/Brsg.

Durch Elektronenspin-Resonanzmessung wiesen wir stabile Radikale in den tiefblauen Lösungen nach, die bei der Oxydation aromatischer Thioäther in konz. Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure entstehen. Besonders leicht bilden sich diese Radikallösungen aus Thioäthern mit schwach basischen Gruppen (–OCH<sub>3</sub>) und beim Lösen von Sulfoxyden in Eisessig/Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure. Wir deuten diesen Befund mit der Bildung von Sulfiniumsalzen (II: R = H oder –OCH<sub>3</sub>). Die Lösungen zeigen Signale bei g = 2,0054 mit einer Linienbreite von ca. 6 Gauss zwischen Punkten maximaler Steigung ohne Hyperfeinstruktur, was auf eine weitgehende Lokalisierung des ungepaarten Elektrons am Schwefel hinweist.



Nach Zusatz von Phenol verschwindet die tiefblaue Farbe innerhalb weniger sec. Die oft beschriebene Bildung aromatischer Sulfiniumsalze aus Sulfoxyden und Phenol in starker Säure<sup>1)</sup> läßt sich unter der Annahme einer primären Bildung von Sulfiniumsalzen leicht verstehen:



<sup>1)</sup> Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. IX, 184.

Eingegangen am 12. August 1960 [Z 960]