

vor; sofern sie auf dem geschilderten Weg entstehen, müßten sie auf der letzten Stufe der Biogenese glykosidert werden. Auch H. Reznik [4] sieht aus anderen Gründen die Glykosidierung als den letzten Vorgang an.

Eingegangen am 1. Februar 1962 [Z 211]

[1] Bezeichnung: K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron 8, 336 (1960).

[2] K. Freudenberg u. K. Weinges, Tetrahedron Letters (London) 8, 267 (1961). K. Weinges, Chem. Ber. 94, 3032 (1961).

[3] Chem. and Ind. 1958, 755.

[4] Sitzber. Heidelbg. Akad. d. Wiss. 1956, 2. Abh.

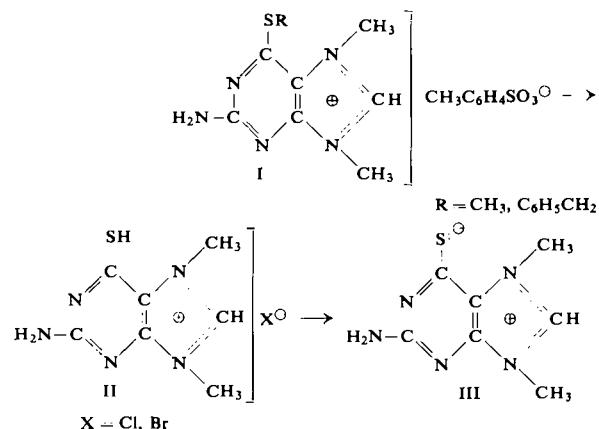
## Über N.S-Betaine in der Purin-Reihe

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dipl.-Chem. H. Heise,  
Dr. O. Christmann und Dr. P. Schellenberg

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische  
Technologie der T.H. Stuttgart

In Erweiterung unserer Arbeiten über Xanthiniumbetaine [1] stellten wir zur Synthese der bisher unbekannten N.S-Betaine in der Purin-Reihe aus 6-Mercapto- bzw. 6-Benzylmercapto-guanin mit p-Toluolsulfonsäuremethylester das 6-Methyl- bzw. 6-Benzyl-mercaptop-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-p-toluolsulfonat (I) her. Die Methylmercapto-Gruppe ließ sich mit Cl<sub>2</sub> gegen Chlor austauschen, das Chlor sodann mit Thioharnstoff gegen die Mercapto-Gruppe unter Bildung des 6-Mercapto-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-chlorids (II, X = Cl). Die Abspaltung der Benzylgruppe gelang mit Aluminiumbromid in Toluol und führte direkt zum 6 - Mercapto - 2 - amino - 7,9 - dimethyl - puriniumbromid

(II, X = Br). Die Behandlung der erhaltenen Salze (Chlorid, Bromid) mit Ammoniak ergab jeweils das N.S.-Betain (III).



Unter Verwendung der Aluminiumbromid-Methode zur Abspaltung der Benzylgruppe konnten analog als weitere Betaine das 6-Thio-2-hydroxy- und das 2-Thio-6-hydroxy-7,9-dimethyl-purinium-betaein dargestellt werden. Die Ausbeuten der einzelnen Stufen waren durchweg gut.

Bei der Umsetzung von 6-Methylmercapto-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-p-toluolsulfonat (I, R = CH<sub>3</sub>) mit Jodwasserstoff in Phenol bzw. Eisessig/Acetanhydrid konnten wir ebenfalls die Abspaltung einer Methylgruppe beobachten.

Eingegangen am 5. Februar 1962. [Z 210]

[1] H. Bredereck, G. Kupsch u. H. Wieland, Chem. Ber. 92, 566 (1959); H. Bredereck, O. Christmann u. W. Koser, Chem. Ber. 93, 1206 (1960).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Untersuchung der Lichtabsorption eines cyclischen Polyens mit Analogrechnern

K. H. Drexhage, F. Seelig und H.-D. Försterling, Marburg/L.  
Marburger Chemische Gesellschaft, am 17. November 1961

Auf Grund des verfeinerten Elkteronengasmodes müssen im Cyclotetrasadodecaen ( $C_{24}H_{24}$ ), einem Molekülring mit durchkonjugierten Doppelbindungen, alternierend längere und kürzere CC-Bindungen (Bindungslängen 1,47 Å und 1,35 Å) auftreten. Man erwartet eine schwache Bande bei 520 m $\mu$ , die durch den Sprung eines Elektrons aus dem obersten besetzten Zustand (Bäuche der Elektronenwelle an den Doppelbindungen) in den nächst höheren Zustand (Wellenbäuche an den Einfachbindungen) zustande kommt. Der Elektronensprung ist mit einer starken Schwingung des Molekülgerüsts verknüpft und die erwartete Bande daher ungewöhnlich breit (Halbwertsbreite 220 m $\mu$ ). Tatsächlich fand Sondheimer eine schwache Bande der Halbwertsbreite 180 m $\mu$  mit Maximum bei 520 m $\mu$ .

Weiterhin ergaben sich nach dem verfeinerten Elektronengasmmodell bei Vernachlässigung der Elektronenkorrelation 30 weitere Übergänge im Ultravioletten. Sie vermischen sich durch den Korrelationseffekt. Die quantenmechanische Behandlung dieses Effekts führt auf dasselbe System von Differentialgleichungen, dem die Schwingungen gekoppelter mechanischer Oszillatoren gehorchen. Zur Behandlung dieses Gleichungssystems wurde ein Analogrechner aus gekoppelten elektrischen Schwingkreisen entwickelt, der die Lichtabsorption im Molekül simuliert und das Spektrum zu berechnen gestattet. Die quantenmechanische Berechnung der Kopplungskoeffizienten dieses Oszillatorenystems führte auf komplizierte Integrale, die formal dem Potential zweier Sy-

steme von Punktladungen entsprechen. Um sie zu lösen, wurde ein Elektrolytrog-Analogrechner entwickelt, in dem die Punktladungen durch Quellen und Senken stationärer Ströme ersetzt sind. Im betrachteten Fall von  $C_{24}H_{24}$  ergaben sich so an Stelle der bei Vernachlässigung der Korrelation erhaltenen 30 Übergänge eine starke Bande bei 365 m $\mu$  ( $f_{\text{theor.}} = 3,90$ ) und zwei schwächere bei 270 m $\mu$  ( $f_{\text{theor.}} = 0,29$ ) bzw. 241 m $\mu$  ( $f_{\text{theor.}} = 0,44$ ). Tatsächlich findet Sondheimer experimentell eine starke Bande mit Doppelmaximum bei 350 und 363 m $\mu$  ( $f_{\text{exp.}} = 3,14$ ) und eine Bande bei 264 m $\mu$  ( $f_{\text{exp.}} = 0,25$ ) (der Bereich unterhalb 250 m $\mu$  ist nicht untersucht). Das Doppelmaximum der starken Bande ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Molekül aus sterischen Gründen nicht genau eben gebaut ist.

[VB 553]

### Carbene in Reaktionen metallorganischer Verbindungen

W. Kirmse, Mainz

Marburger Chemische Gesellschaft, am 19. Januar 1962

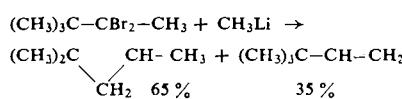
Die Bildung von Methylen-, Alkyl- und Dialkylcarbenen nach folgenden Reaktionen wurde besprochen:

- a)  $R-CH_2Cl + R'Na \rightarrow R-CH_2: + R'H + NaCl$  [1]
- b)  $R-CBr_2- R' + R'Li \rightarrow R-\overset{\cdot}{C}-R' + R'-Br + LiBr$  [2]
- c)  $R-\overset{\cdot}{C}-Cl + R'Li \rightarrow R-\overset{\cdot}{C}-R' + LiCl$  [2]

[1] W. Kirmse u. W. v. E. Doering, Tetrahedron 11, 266 (1960).

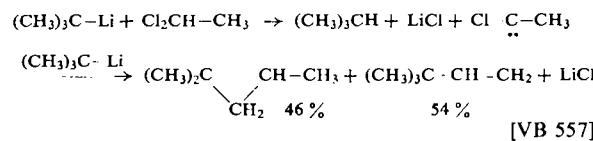
[2] Einige frühere Ergebnisse mit b) und c) vgl. Angew. Chem. 73, 540 (1961).

Zu b): Die Carben-Zwischenstufe läßt sich durch innermolekularen Ringschluß besonders gut bei 2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan demonstrieren:



Aus 2,2-Dibrombutan entstehen 1-Buten (2 %), trans-2-Buten (74 %) und cis-2-Buten (24 %) in gleicher Zusammensetzung wie aus 2-Diazobutan. Reaktion b) gelingt auch mit Metallen (Li, Mg in Tetrahydrofuran), ist dann aber von einer Reduktion des Dibromids als Nebenreaktion begleitet.

Zu c): 2-Buten und 2-Penten wurden aus verschiedenen Kombinationen  $\text{R}-\text{CHCl}_2 + \text{R}'\text{Li}$  hergestellt, die zum gleichen Carben führen sollten (z. B.  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). Das cis-trans-Verhältnis der gebildeten Olefine unterschied sich erheblich. Daraus folgt, daß die Carben-Zwischenstufe nicht voll realisiert wird, sondern Addition des Li-alkyls und H-Verschiebung synchron ablaufen. Auf die Analogie zum E2-Mechanismus der  $\beta$ -Eliminierung wird hingewiesen. Fehlt beweglicher (sec. oder tert.) Wasserstoff, so kommt es zur Ausbildung des Carbens:

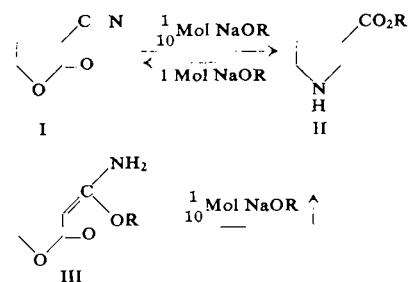


## Neues aus der Acyl-lacton-Umlagerung

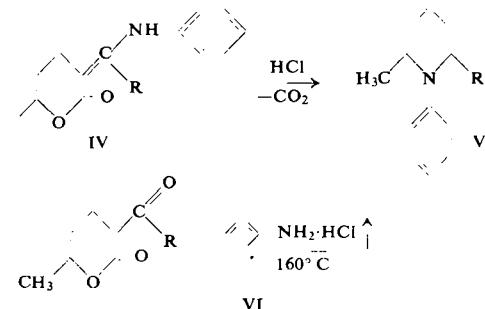
F. Korte, Bonn

Münchener Chemische Gesellschaft, am 21. November 1961

Die protonenkatalysierte Umlagerung von  $\alpha$ -Acyl-lactonen ist auch in höheren Alkoholen möglich. Die erhaltenen Gemische von Tetrahydro- und Dihydro-pyrancarbonsäureestern höherer Alkohole lassen sich durch Destillation trennen. Der Acyl-Rest in  $\alpha$ -Stellung kann durch C-N ersetzt werden. Durch basenkatalysierte Umlagerung erhält man aus den  $\alpha$ -Cyanlactonen I cyclische Enamine II. Die Umlagerung ist reversibel.



Auch  $\alpha$ -Carbiminoäthoxy-lactone III lagern zu II um. Der Acyl-Rest läßt sich auch durch eine Enamin-Gruppierung ersetzen. So erhält man aus  $\alpha$ -Anilino-methylen- $\delta$ -lactonen IV durch Erhitzen in HCl bei 160 °C V. Analog Befunden von



Hünig und Mitarb. an Dehydrazetsäure geben gewisse Acyl-lactone VI in Anwesenheit von Anilinhydrochlorid bei 160 °C ebenfalls V.

In einigen Fällen erhält man durch Kupplung von Acyl-lactonen Azo-Verbindungen von  $\alpha$ -Keto-lactonen, die sich bei Umlagerungsversuchen jedoch zu Hydrazonen stabilisieren. Einige Diazo-Verbindungen von  $\gamma$ -Lactonen lagern zu Pyrazolin-Derivaten um. Ausgehend von  $\alpha$ -Acyl-lactamen lassen sich nach dem Reaktionsprinzip der Acyl-lacton-Umlagerung zahlreiche Alkaloide und Aminosäuren synthetisieren [1].

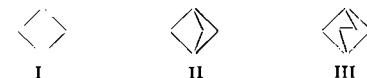
## Chemie kleiner bicyclischer Ringe

Kenneth B. Wiberg, Seattle, Washington (USA)

GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 24. November 1961

Wird der tetraedrische Valenzwinkel eines Kohlenstoffatoms verkleinert (z. B. im Cyclopropan), so erhalten die Bindungen, die sich im Ring befinden, einen größeren p-Anteil als bei einer normalen  $sp^3$ -Hybridisierung. Folglich steht für die restlichen Bindungen ein größerer s-Anteil zur Verfügung, was deren Schwächung verursacht. So sollte z. B. aus dem Cyclopropen ein Proton leichter abspaltbar sein als aus einem offenkettigen Olefin

Um diese Voraussagungen zu prüfen, war es wünschenswert, die Verbindungen



oder Derivate davon darzustellen und zu untersuchen.

Der Bicyclobutan-2-carbonsäureäthylester, ein Derivat von I, ließ sich durch Einwirken von Trityl-Na auf 3-Bromcyclobutancarbonsäureäthylester gewinnen. Dieser bicyclische Ester ist sehr unbeständig und zeigt alle Reaktionen einer ungesättigten Verbindung, doch spricht das magnetische Kernresonanzspektrum eindeutig für die vorgeschlagene Struktur. Um zu einem Derivat von II zu gelangen, wurde bisher vergeblich versucht den 3-Brommethyl-cyclobutancarbonsäureäthylester unter basischen Bedingungen intramolekular zu kondensieren.

Zu III führt eine vielstufige Synthese, die vom Norcampher ausgeht [2]. Dabei wurde eine neuartige Decarboxylierung über den tert. Butylester der Persäure ausgearbeitet. Von III wurde ein am Brückenkopf durch Cl substituiertes Derivat hergestellt [2]. Es erwies sich als überaus reaktionsträge.

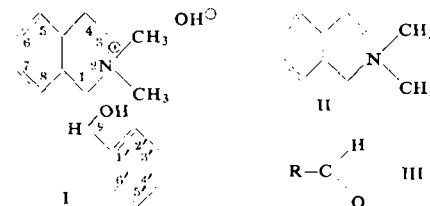
[VB 551]

## Reaktionsmechanismus beim Hofmann-Abbau von (Tetrahydroisoquinolyl)-(phenyl)-carbinolen

W. Wiegrefe, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 8. Januar 1962

Quaternisierte (Tetrahydroisoquinolyl)-(phenyl)-carbinole (I), wie sie als Derivate von Alkaloiden anfallen, spalten sich beim Hofmann-Abbau in ein stickstoff-haltiges und ein stickstoff-freies Abbauprodukt ( $I \rightarrow II + III$ ):



[1] F. Korte u. K. H. Büchel, Vortrag GDCh-Tagung Aachen, 1961.

[2] K. B. Wiberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3998 (1961).