

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.

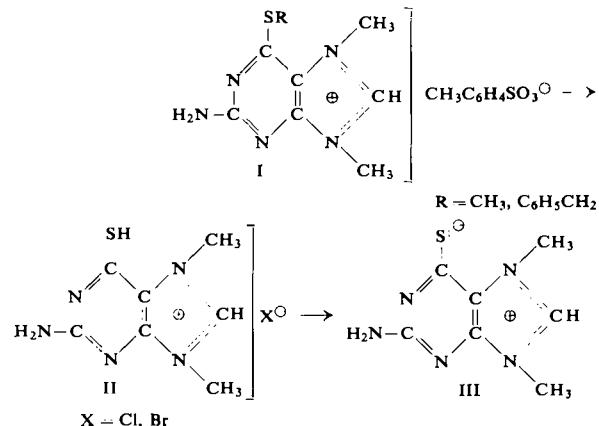
Über N.S-Betaine in der Purin-Reihe

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-mercapto-2-amino-7,9-dimethyl-purinium-p-toluolsulfonat (I) her. Die Methylmercapto-Gruppe ließ sich mit Cl_2 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, $\text{X} = \text{Cl}$). Die Abspaltung der Benzylgruppe gelang mit Aluminiumbromid in Toluol und führte direkt zum 6 - Mercapto - 2 - amino - 7,9 - dimethyl - puriniumbromid

(II, $\text{X} = \text{Br}$). 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-betain 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, $\text{R} = \text{CH}_3$) 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 Elkteronengasmodeells müssen im Cyclotetrasadodecaen ($\text{C}_{24}\text{H}_{24}$), 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 $\text{m}\mu$, 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 $\text{m}\mu$). Tatsächlich fand *Sondheimer* eine schwache Bande der Halbwertsbreite 180 $\text{m}\mu$ mit Maximum bei 520 $\text{m}\mu$.

Weiterhin ergaben sich nach dem verfeinerten Elektronengasmodeell 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 $\text{C}_{24}\text{H}_{24}$ ergaben sich so an Stelle der bei Vernachlässigung der Korrelation erhaltenen 30 Übergänge eine starke Bande bei 365 $\text{m}\mu$ ($f_{\text{theor.}} = 3,90$) und zwei schwächere bei 270 $\text{m}\mu$ ($f_{\text{theor.}} = 0,29$) bzw. 241 $\text{m}\mu$ ($f_{\text{theor.}} = 0,44$). Tatsächlich findet *Sondheimer* experimentell eine starke Bande mit Doppelmaximum bei 350 und 363 $\text{m}\mu$ ($f_{\text{exp.}} = 3,14$) und eine Bande bei 264 $\text{m}\mu$ ($f_{\text{exp.}} = 0,25$) (der Bereich unterhalb 250 $\text{m}\mu$ 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) $\text{R}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{R}'\text{Na} \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2: + \text{R}'\text{H} + \text{NaCl}$ [1]
- b) $\text{R}-\text{CBr}_2\text{R}' + \text{R}'\text{Li} \rightarrow \text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{R}' + \text{R}'-\text{Br} + \text{LiBr}$ [2]
- c) $\text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{R}'\text{Li} \rightarrow \text{R}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}-\text{R}' + \text{LiCl}$ [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).