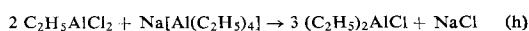


weiteres Sesquichlorid zu, so wird es vom  $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  dehalogeniert. Zuerst reagiert  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$



und dann Diäthylaluminiumchlorid nach Gleichung (g).

Eingegangen am 1. Juli 1964 [Z 769]

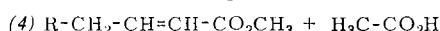
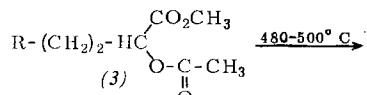
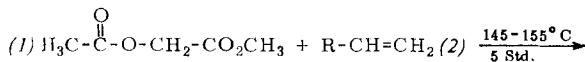
[1] A. v. Grosse u. J. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 110 (1940); Brit. Pat. 762200 (1956); 822971 (1959).

## Radikalische Anlagerung von Acetoxyessigsäure-methylester an Olefine [1]

Von Dr. Ju. N. Ogibin und Dr. G. J. Nikischin

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

Uns gelang die Synthese von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Alkencarbon-säure-estern (4) durch Pyrolyse von 2-Acetoxyalkancarbon-säureestern (3) [2], die aus Acetoxyessigsäure-methylester (1) und  $\alpha$ -Olefinen (2) in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxyd dargestellt wurden. Das Molverhältnis (1):(2):Peroxyd betrug 10:1:0,25. Über Ausbeuten und Eigenschaften der Produkte informiert die Tabelle.



R	(3)		(4)	
	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-$	68	115/3	86	67-68/3 [b]
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-$	53	120-121/4		
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-$	66	182-183,5/5	80	117-118/1,5
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-$	63	174/4		
$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	47	189-190/4	85	144-145/2
$\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	40	165-167/2		
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	55	135/3	[c]	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2-$	30	111-113/2		

[a] Ausbeute bezogen auf die Vorstufe (3).

[b] 80 % trans-Isomer und 20 % cis-Isomer.

[c] Bei der Pyrolyse entsteht ein Gemisch aus Hexadiensäure-methylestern und Acetoxyhexensäure-methylestern.

Eingegangen am 15. Juni 1964 [Z 767]

[1] Vorangehende Arbeiten über die radikalische Anlagerung von Carbonsäuren an Olefine: G. J. Nikischin, Ju. N. Ogibin u. A.D. Petrow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1961, 1397, 1463; 1963, 1816.

[2] R. Burns, D. T. Jones u. P. D. Ritchie, J. chem. Soc. (London) 1935, 400.

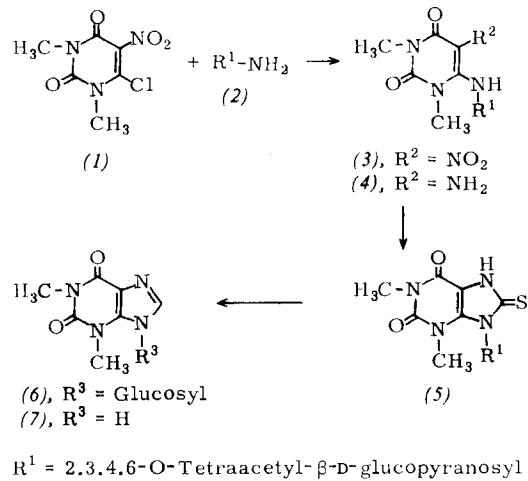
## Synthese des ersten Theophyllin-N-9-glykosids

Von Dipl.-Chem. E. Bühler und Prof. Dr. W. Pfleiderer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Infolge der Abschirmung des N-Atoms 9 durch die 3-Methylgruppe führen Alkylierungs- und Glykosidierungsreaktionen [1-3] am Theophyllin (7) stets zur Substitution an N-7.

Zur Synthese eines Theophyllin-N-9-glykosids haben wir daher 1,3-Dimethyl-4-chlor-5-nitouracil (1) [\*] mit 1-Amino-2,3,4,6-O-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranose (2) in Chloroform bei Zimmertemperatur zum 1,3-Dimethyl-5-nitro-4-(2',3',4',6'-



R<sup>1</sup> = 2,3,4,6-O-Tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl

O-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl-uracil (3) (Fp = 164-166 °C,  $[\alpha]_{578}^{28} = -299$  °, Ausb. 46 %) umgesetzt.

Die Überführung in das 5-Amino-Derivat (4) gelang durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel/H<sub>2</sub>. (4) ist labil und ließ sich nicht in reiner Form erhalten. Es wurde sofort mit CS<sub>2</sub> in Pyridin zur 1,3-Dimethyl-9-(2',3',4',6'-tetraacetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl)-8-thiouracil (5) (Fp = 163-166 °C,  $[\alpha]_{578}^{29} = +32,8$  °, Ausb. 10 %) cyclisiert. Die geringe Ausbeute bei der Ringschlußreaktion und die negativen Ergebnisse beim Versuch, (4) mit Orthoameisensäureester/Acetanhydrid oder Dimethylformamidacetal direkt in (6) zu überführen, zeigen, daß die räumliche Nachbarschaft von 3-Methylgruppe und Kohlenhydratrest aus sterischen Gründen der Imidazolbildung entgegenwirkt. Durch Entschwefelung von (5) mit Raney-Nickel und anschließende Entacetylierung mit methanolischem Ammoniak gelang es, das 9- $\beta$ -D-Glucopyranosyl-theophyllin (6) (Fp = 218-220 °C,  $[\alpha]_{578}^{25} = -42$  °,  $\lambda_{\text{max}}^{238, 266 \text{ m}\mu, \text{log } \epsilon_{\text{max}}^{3,97, 3,96}$ , Ausb. 32 %) zu erhalten. (6) ist das erste strukturell gesicherte Theophyllin-N-9-glykosid. Das in der Literatur [4] genannte 1,3-Dimethyl-xanthosin ist ein Gemisch von mindestens 5 Substanzen, in dem sich nach saurer Verseifung entgegen den Angaben des Autors kein Theophyllin nachweisen ließ. (6) liefert beim Kochen mit 1 N HCl schon nach 15 min Theophyllin (7) und Glucose, die papierchromatographisch und durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Eingegangen am 8. Juli 1964 [Z 777]

[1] E. Fischer u. B. Helferich, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 210 (1914).

[2] J. M. Gulland, E. R. Holiday u. T. F. Macrae, J. chem. Soc. (London) 1934, 1639.

[3] Y. Ishido u. T. Sato, Bull. chem. Soc. (Japan) 34, 1347 (1961); T. Sato, T. Simadate u. Y. Ishido, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 81, 1440, 1442 (1960); T. Simadate, ibid. 82, 1268, 1270 (1961).

[\*] Für die Überlassung der Darstellungsvorschrift danken wir Dr. C. C. Cheng, Kansas City (USA).

[4] H. Bredereck, Chem. Ber. 80, 401 (1947).

## Darstellung von Difluordiazin und zur Existenz von Chlorfluordiazin

Von Dr. H. W. Roesky, Prof. Dr. O. Glemser und cand. chem. D. Bormann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die bekannten Verfahren zur Darstellung von Difluordiazin [1-5] sind entweder präparativ nicht ergiebig oder sehr gefährlich.

Wir fanden ein einfaches, ungefährliches Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen  $\text{N}_2\text{F}_2$  (1-2 ml trans- $\text{N}_2\text{F}_2$ /Std.). Bei Raumtemperatur wird technisches Na-