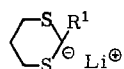


säuren. Die Ausbeuten betragen 70–75 %. Mit einem großen Überschuß an Chlorameisensäureäthylester statt CO<sub>2</sub> erhält man die Äthylester (3) der Carbonsäuren [Ausbeuten: (3a) 60 %, (3b) 78 %], die sich alkalisch (CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O/KOH) zu den Carbonsäuren (2) verseifen lassen.

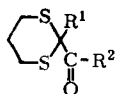


- (1) (2a), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>H, Fp = 133–135°C  
 (2b), R<sup>1</sup> = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>H, Fp = 98,5–99°C  
 (3a), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (3b), R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (4), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CHO

Mit einem Mol Dimethylformamid oder einem großen Überschuß an Ameisensäureäthylester reagiert (1), R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, bei ca. –10°C zum Monomercaptal (4) des α-Oxopropionaldehyds (Fp des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von (4): 167,5 bis 168,5°C). Die Ausbeute beträgt 50–60 %. Dagegen reagiert N,N-Dimethylacetamid unter gleichen Bedingungen nicht mit (1), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, und gleiches scheint für höhere Homologe zu gelten.

Monomercaptale (5) von 1,2-Diketonen erhält man aus den Anionen (1) und Carbonsäure-Derivaten. In einigen Fällen sind Ester brauchbare Ausgangsstoffe. So führt die Reaktion von 2 Mol (1), R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, mit Cyclohexancarbonsäureester zu (5a) (Ausbeute 60 %). Mit Benzoesäureäthylester entsteht dagegen unter gleichen Bedingungen mit 95 % Ausbeute das Dimercaptal (6a), Fp = 156,5–158°C.

In jedem Falle hängt das Ergebnis einer Umsetzung von den Reaktionsfähigkeiten des Esters und des Keton-Derivates (5) ab sowie davon, ob (5) bei der weiteren Reaktion mit (1) bevorzugt unter Enolat-Bildung oder unter Anlagerung reagiert. So ergibt die Umsetzung mit Äthylacetat, selbst bei langsamer Zugabe von (1), R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, zu 30-fachen Überschuß des Esters, als Hauptprodukt das Dimercaptal (6b).



- (5a), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (6a), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 (5b), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> (6b), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>  
 (5c), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (6c), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 (5d), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

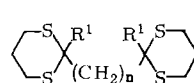
Die Synthese von (5b) [n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5455; 2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp = 183,5–184,2°C] gelingt dagegen mit 50 % Ausbeute durch langsame Zugabe von (1), R=CH<sub>3</sub>, zu überschüssigem Acetylchlorid bei –70°C. Zur Darstellung der Monoketale (5) aus Säurechloriden scheinen die Zn- und Cd-Salze von (1) brauchbarer zu sein als die Li-Salze<sup>[2]</sup>. Ohne Schwierigkeiten führt die Reaktion der Li-Salze (1) mit Nitrilen ohne α-ständiges Proton zu den Monomercaptalen (5). So ließ sich etwa die Verbindung (5d) mit 80 % Ausbeute aus (1), R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, und Benzonitril bei niedriger Temperatur darstellen.

Mit α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen reagieren die Anionen (1) bevorzugt unter 1,2- und nicht unter 1,4-Addition. So entsteht aus Zimtsäureäthylester und (1), R<sup>1</sup>=H, (Molverhältnis 1:1) ein Gemisch aus (5c), Fp = 99–100°C, und dem 2:1-Addukt (6c), Fp = 176,5–177,5°C. 1,4-Dicarbonylverbindungen erhält man aus (1) und Ketalen von β-Halogencarbonylverbindungen, z. B. X-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(OR)<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.

Derivate von 1,3- und 1,4-Dicarbonylverbindungen erhält man aus (1) und Ketalen von α- und β-Halogencarbonylverbindungen, z. B. X-CH<sub>2</sub>-CH(OR)<sub>2</sub><sup>[1]</sup>.

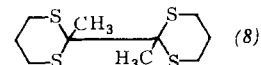
Dimercaptale von 1,6-Dicarbonylverbindungen erhält man aus 1,4-Dihalogenalkanen [z. B. (7a), 84 % und (7b), 89 %, aus 1,4-Dibrombutan] und Derivate von 1,5-Dicarbonylver-

bindungen aus 1,3-Dihalogenalkanen [z. B. (7c), 66 %, aus 1,3-Dibrompropan].



- (7a), R<sup>1</sup> = H, n = 4, Fp = 102,5–103,5°C  
 (7b), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, n = 4, Fp = 108,5–109°C  
 (7c), R<sup>1</sup> = H, n = 3, Fp = 101,5–102°C

Dimercaptale von 1,2-Dicarbonylverbindungen, z. B. (8), Fp = 184–186°C, entstehen bei der Kupplung von 2 Mol (1) mit oxydierenden Agentien (z. B. 1,2-Dibromäthan, Cu<sup>2+</sup> oder J<sub>2</sub>).



#### 2-Benzoyl-2-methyl-1,3-dithian (5d)

Zu einer gekühlten (–78°C) Lösung von 10 mmol (1), R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, in Tetrahydrofuran<sup>[1]</sup> tropft man in 2 min unter Rühren 1,06 g (10 mmol) Benzonitril. Die orangefarbene Mischung rührt man 40 min bei –78°C und anschließend 40 min ohne Kältebad, gießt auf Eis, extrahiert mit Äther, wäscht den Extrakt mit verdünnter Alkalilauge und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 2,22 g (95 %) rohes Imin, das in 150 ml 4-proz. HCl gelöst wird. Man erhitzt die Lösung 45 min auf 70°C, wobei sich farblose Kristalle abscheiden, die man in Äther aufnimmt. Die Ausbeute an (5d) beträgt 1,95 g (82 %). Fp = 97,8–98,7°C, nach dem Umkristallisieren aus Methanol: 98,4–98,8°C.

Eingegangen am 5. Oktober 1965 [Z 76]

[1] E. J. Corey u. D. Seebach, Angew. Chem. 77, 1134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Heft 12 (1965).

[2] Diese Variante wird zur Zeit untersucht.

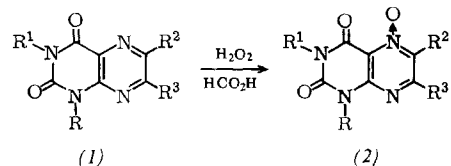
### Synthese von Pteridin-N-oxyden [1]

Von Prof. Dr. W. Pfeiderer und cand. chem. W. Hutzenlaub

Institut für Organische Chemie  
 der Technischen Hochschule Stuttgart

Pteridin-N-oxyde sind bisher nur durch Cyclisierung von 5-Nitroso-4-aminopyrimidinen mit Phenacyl- oder Acetonpyridinium-Salzen erhalten worden<sup>[2]</sup>. Dem von G. B. Brown et al.<sup>[3]</sup> dargestellten Produkt dürfte nicht die Struktur eines Pteridin-N-oxyds, sondern die eines 1-Hydroxy-6,7-dimethyl-lumazins, analog dem 3-Hydroxy-4-oxodihydropteridin<sup>[4]</sup>, zukommen.

Wir haben gefunden, daß sich Pteridine durch direkte Oxydation mit 30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in konzentrierter Ameisensäure bei Raumtemperatur in N-Oxyde überführen lassen. So entstehen aus Lumazin (1a) sowie seinen N- und C-Methyl-Derivaten (1b)–(1f) die Lumazin-5-oxyde (2a)–(2f), die sich entweder direkt oder beim Einengen der Reaktionslösung ausscheiden.



	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
(a)	H	H	H	H	(f)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(b)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	(g)	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(c)	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(h)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
(d)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(i)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(e)	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>					

Die Struktur von (2a) wurde durch Umlagerung zum 2,4,6-Trioxohexahydropteridin gesichert (10 Std. Kochen mit Acetanhydrid unter Rückfluß). Reduktion von (2a) mit

Pt/H<sub>2</sub> liefert 5,6,7,8-Tetrahydrolumazin, das in Form seines 5-Acetyl-Derivates isoliert und charakterisiert wurde. Gegenüber saurer Hydrolyse (1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sind die N-Oxyde stabil. Alkalische Hydrolyse (1 N NaOH) verläuft bei (2d) und (2f) unter Öffnung des Pyrimidinringes. Es entstehen: 2-Carboxy-5,6-dimethyl-3-methylaminopyrazin-1-oxyd bzw. 3-Methylamino-5,6-dimethyl-2-methylcarbamoylpyrazin-1-oxyd. Zur weiteren Charakterisierung der N-Oxyde wurden die pK<sub>a</sub>-Werte bestimmt sowie die UV-Spektren aufgenommen.

	pK <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> O)	UV-Absorptionsspektren		pH [b]	Molekül- art [c]	Ausb. [%]
		λ <sub>max</sub> [mμ] [a]	log ε <sub>max</sub>			
(2a)	5,34	234 244 270 345	4,26 4,27 3,73 3,84	2,0	N	23
(2b)	7,98	245 266(285)387	4,10 4,23(3,95) 386	8,0	MA	40
		239 281 344	4,30 3,77 3,71	6,0	N	
(2c)	6,02	245 183 348	4,33 3,89 3,77	11,0	MA	18
		239 (276)342	4,37 (3,67)3,86	3,0	N	
(2d)	8,51	240 267(285)380	4,13 4,14(4,11)3,89	9,0	MA	68
		238 287 349	4,40 3,71 3,84	6,0	N	
(2e)	6,15	244 289 353	4,38 3,83 3,88	11,0	MA	28
		238 (281)343	4,44 (3,96)3,88	3,0	N	
(2f)	-2,67	(239)266 382	(4,18)4,33 3,90	9,0	MA	58
		241 287 351	4,45 3,87 3,83	7,0	N	
		245 353	4,22 ; 3,85	-4,9[d]	MK	

[a] In Wasser. Werte in Klammern bezeichnen Schultern.

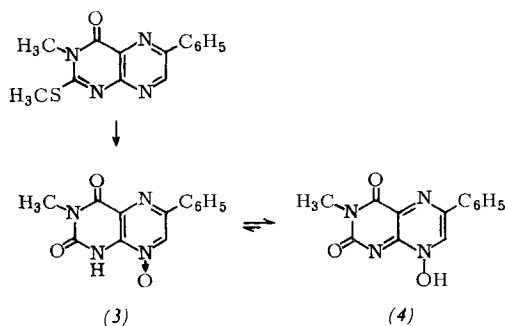
[b] pH-Wert, bei dem das UV-Spektrum gemessen wurde.

[c] Bei den in Spalte 5 angegebenen pH-Werten.

[d] In 65-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

N = Neutramolekül, MA = Monoanion, MK = Monokation = protoniertes (2f).

Sterische Faktoren beeinflussen die N-Oxyd-Bildung in starkem Maß. Während sich 6,7-Diphenyl-1-methyl- (1g) und 1,3-Dimethyl-6-phenyl-lumazin (1h) nicht oxydieren ließen, lieferte das 1,3-Dimethyl-7-phenyllumazin (1i) das entsprechende 5-Oxyd (2i) mit 65 % Ausbeute. Diesen Befunden zufolge formulieren wir das Oxydationsprodukt des 3-Methyl-2-methylthio-4-oxo-6-phenyldihydropteridins als 8-Oxyd (3) oder als tautomere 8-Hydroxy-Verbindung (4).



Eingegangen am 4. Oktober 1965 [Z 88]

[1] Vorgetragen beim 3. Australischen Symposium über Heterocyclische Chemie am 11. August 1965 in Melbourne/Australien.

[2] I. J. Pachter, P. E. Nemeth u. A. J. Villani, J. org. Chemistry 28, 1197 (1963).

[3] R. M. Cresswell, H. K. Maurer, T. Strauss u. G. B. Brown, J. org. Chemistry 30, 408 (1965).

[4] W. B. Wright u. J. M. Smith, J. Amer. chem. Soc. 77, 3927 (1955).

## Benzylierung von Olefinen

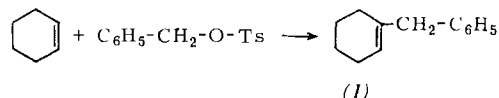
Von Prof. Dr. D. Klamann, Dr. P. Weyerstahl und Dr. M. Fligge

Esso-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

Benzyltosylat kann beim Aufbewahren spontan unter Wärmeentwicklung in p-Toluolsulfonsäure und Harze der Formel (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub> zerfallen<sup>[1]</sup>. Uns interessierte daher die Reaktionsweise von Verbindungen vom Typ R-CH<sub>2</sub>X (R = Aryl, he-

terocyclischer Rest; X = RSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Halogen) in Gegenwart überschüssigen Olefins.

Kocht man 0,2 Mol Benzyltosylat mit 300 ml Cyclohexen und katalytischen Mengen Säure 8 Std. unter Rückfluß oder erhitzt man das Gemisch ohne Säure im Bombenrohr 3 Std. auf 120 °C, so tritt unter Dunkelfärbung und Abscheidung von p-Toluolsulfonsäure eine Reaktion ein. Man gießt von der Säure ab, schüttelt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, destilliert überschüssiges Cyclohexen im Vakuum ab und chromatographiert an Aluminiumoxyd (neutral, Akt.-Stufe II) mit Pentan. Das Eluat wird destilliert. Man erhält zwischen 48 und 60 °C bei 0,2 Torr eine Hauptfraktion, die 1-Cyclohexylcyclohexen (durch säurekatalysierte Dimerisation des Cyclohexens entstanden) sowie in einer Gesamtausbeute von 67 % 1-Benzylcyclohexen (1) und 3-Benzylcyclohexen im Verhältnis von etwa 8:1 enthält. Drei weitere, in wesentlich geringeren Mengen vorhandene Substanzen wurden nicht identifiziert.



Ein etwa gleiches Produktengemisch erhielten wir bei der Spaltung von endo/exo-7-Phenylnorcaran mit p-Toluolsulfonsäure in Cyclohexen bei 120 °C.

Diese bisher nicht bekannte Benzylierung von Olefinen gelingt auch mit Isobutylen, 2-Methylpent-1-en und 2-Äthylhex-1-en. Die Isomerengemische der benzylierten Verbindungen konnten bisher noch nicht getrennt werden.

Eingegangen am 10. September 1965 [Z 80]

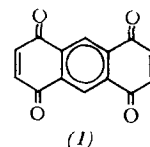
[1] F. Drahowzal u. D. Klamann, Mh. Chem. 82, 468 (1951), dort weitere Literatur.

## Synthese und Eigenschaften von 1,4,5,8-Anthradichinon

Von Priv.-Doz. Dr. P. Boldt und Dipl.-Chem. F. Vardakis

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

1,4,5,8-Anthradichinon (1) – interessant im Zusammenhang mit MO-Berechnungen der Redoxpotentiale von Chinonen<sup>[1]</sup> – ließ sich in guten Ausbeuten durch kurzes Schütteln einer Dioxanlösung von 1,4,5,8-Tetrahydroxyanthracen mit frisch gefälltem Silberoxyd und Calciumsulfat (als Trockenmittel) gewinnen.



Geringe Mengen gleichzeitig entstandenen 5,8-Dihydroxy-1,4-anthrachinons konnten chromatographisch (Chloroform/Essigester, neutrales Kieselgel) abgetrennt werden.

Die Konstitution von (1) (gelbe Nadeln aus Dioxan/Cyclohexan, Zers. bei 170 °C) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem UV-Spektrum (λ<sub>max</sub> = 353 mμ; ε<sub>max</sub> = 3750 in Dimethylformamid), dem NMR-Spektrum (2 Singulets bei -7,22 und -8,80 ppm, relative Intensitäten = 2:1<sup>[2]</sup>) und dem bandenarmen IR-Spektrum (starke Banden bei 1667, 1600, 1271, 1124 und 849 cm<sup>-1</sup>, in KBr). Die Verbindung (1) besitzt mit +736 mV (in 90-proz. Essigsäure mit 3 % Dimethylformamid) ein höheres Redoxpotential als das 1,2,5,6-Anthradichinon<sup>[3]</sup>, zersetzt sich im Gegensatz zu diesem Dichinon in wäßrigem Alkali und reagiert leicht mit Nucleophilen. Wiederholtes Einwirken von Äthylenimin mit anschließender Dehydrierung (Silberoxyd) lieferte das 2,7-Bis-