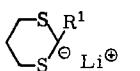


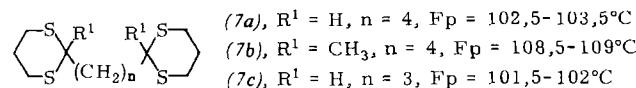
säuren. Die Ausbeuten betragen 70–75 %. Mit einem großen Überschuß an Chlorameisensäureäthylester statt CO_2 erhält man die Äthylester (3) der Carbonsäuren [Ausbeuten: (3a) 60 %, (3b) 78 %], die sich alkalisch ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$) zu den Carbonsäuren (2) verseifen lassen.



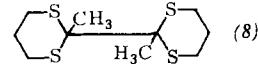
- (1) (2a), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{H}$, $\text{Fp} = 133\text{--}135^\circ\text{C}$
 (2b), $\text{R}^1 = \text{t-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{H}$, $\text{Fp} = 98,5\text{--}99^\circ\text{C}$
 (3a), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
 (3b), $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
 (4), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{CHO}$



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



Dimercaptale von 1,2-Dicarbonylverbindungen, z. B. (8), $\text{Fp} = 184\text{--}186^\circ\text{C}$, entstehen bei der Kupplung von 2 Mol (1) mit oxydierenden Agentien (z. B. 1,2-Dibromäthan, Cu^{+1} oder J_2).



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

Zu einer gekühlten (-78°C) Lösung von 10 mMol (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, in Tetrahydrofuran^[1] tropft man in 2 min unter Rühren 1,06 g (10 mMol) Benzonitril. Die orangefarbene Mischung röhrt 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_2SO_4 . 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 %). $\text{Fp} = 97,8\text{--}98,7^\circ\text{C}$, nach dem Umkristallisieren aus Methanol: $98,4\text{--}98,8^\circ\text{C}$.

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.

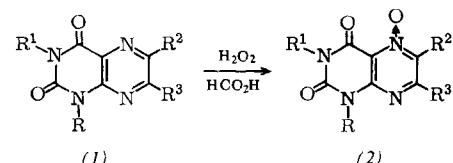
Synthese von Pteridin-N-oxyden [1]

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

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

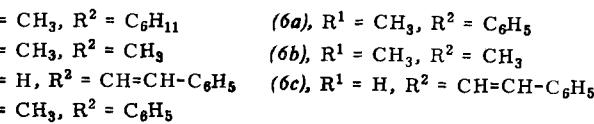
Pteridin-N-oxyde sind bisher nur durch Cyclisierung von 5-Nitroso-4-aminopyrimidinen mit Phenacyl- oder Acetonyl-pyridinium-Salzen erhalten worden^[2]. Dem von G. B. Brown et al.^[3] dargestellten Produkt dürfte nicht die Struktur eines Pteridin-N-oxyds, sondern die eines 1-Hydroxy-6,7-dimethyl-lumazins,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

Wir haben gefunden, daß sich Pteridine durch direkte Oxydation mit 30-proz. H_2O_2 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 ¹	R ²	R ³	R	R ¹	R ²	R ³
(a)	H	H	H	(f)	CH_3	CH_3	CH_3
(b)	CH_3	H	H	(g)	CH_3	H	C_6H_5
(c)	H	H	CH_3	(h)	CH_3	CH_3	C_6H_5
(d)	CH_3	H	CH_3	(i)	CH_3	H	C_6H_5
(e)	H	CH_3	CH_3				

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



Die Synthese von (5b) [$n_{D}^{24} = 1,5455$; 2,4-Dinitrophenylhydrazone: $\text{Fp} = 183,5\text{--}184,2^\circ\text{C}$] gelingt dagegen mit 50 % Ausbeute durch langsame Zugabe von (1), $\text{R}=\text{CH}_3$, 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^[2]. 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), $\text{R}^1=\text{CH}_3$, 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), $\text{R}^1=\text{H}$, (Molverhältnis 1:1) ein Gemisch aus (5c), $\text{Fp} = 99\text{--}100^\circ\text{C}$, und dem 2:1-Addukt (6c), $\text{Fp} = 176,5\text{--}177,5^\circ\text{C}$. 1,4-Dicarbonylverbindungen erhält man aus (1) und Ketallen von β -Halogencarbonylverbindungen, z. B. $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})_2$ ^[11].

Derivate von 1,3- und 1,4-Dicarbonylverbindungen erhält man aus (1) und Ketallen von α - und β -Halogencarbonylverbindungen, z. B. $\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})_2$ ^[11].

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-

Pt/H₂ liefert 5,6,7,8-Tetrahydrolumazin, das in Form seines 5-Acetyl-Derivates isoliert und charakterisiert wurde. Gegenüber saurer Hydrolyse (1 N H₂SO₄) 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_a-Werte bestimmt sowie die UV-Spektren aufgenommen.

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

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

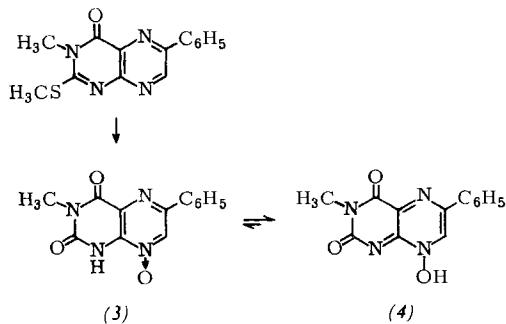
[b] pH-Wert, bei dem das UV-Spektrum gemessen wurde.

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

[d] In 65-proz. H₂SO₄.

N = Neutralmolekül, 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

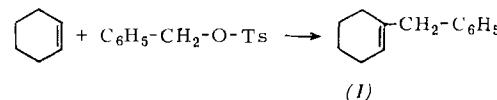
Von Prof. Dr. D. Klamann, Dr. P. Weyerstahl und Dr. M. Fligge

Esso-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

Benzyltosylat kann beim Aufbewahren spontan unter Wärmeentwicklung in p-Toluolsulfinsäure und Harze der Formel (C₇H₆)_n zerfallen^[1]. Uns interessierte daher die Reaktionsweise von Verbindungen vom Typ R-CH₂X (R = Aryl, he-

terocyclischer Rest; X = RSO₃⁻, 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-Toluolsulfinsäure 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 Gesamt ausbeute 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 Produktgemisch erhielten wir bei der Spaltung von endo/exo-7-Phenylnorcan mit p-Toluolsulfinsäure in Cyclohexen bei 120 °C.

Diese bisher nicht bekannte Benzylierung von Olefinen gelingt auch mit Isobutylethen, 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]

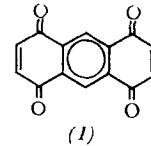
[1] F. Drahowzal u. D. Klamann, Mh. Chem. 82, 468 (1951), dort weitere Literatur.

Synthese und Eigenschaften von 1,4,5,8-Antradichinon

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

1,4,5,8-Antradichinon (1) – interessant im Zusammenhang mit MO-Berechnungen der Redoxpotentiale von Chinonen^[1] – 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-antradichinons 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_{max} = 353 mμ; ε_{max} = 3750 in Dimethylformamid), dem NMR-Spektrum (2 Singulett bei -7,22 und -8,80 ppm, relative Intensitäten = 2:1^[2]) und dem bandenarmen IR-Spektrum (starke Banden bei 1667, 1600, 1271, 1124 und 849 cm⁻¹, in KBr). Die Verbindung (1) besitzt mit +736 mV (in 90-proz. Essigsäure mit 3 % Dimeethylformamid) ein höheres Redoxpotential als das 1,2,5,6-Antradichinon^[3], 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-