

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

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

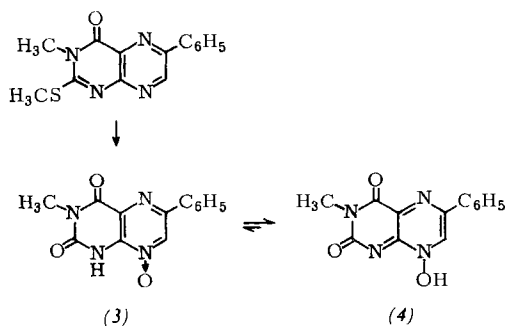
[b] pH-Wert, bei dem das UV-Spektrum gemessen wurde.

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

[d] In 65-proz. H₂SO₄.

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).

Benzylisierung von Olefinen

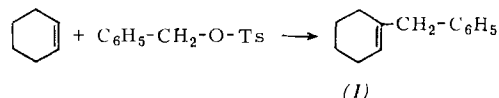
Von Prof. Dr. D. Klamann, Dr. P. Weyerstahl und Dr. M. Fligge

Esso-Forschungslaboratorien, Hamburg-Harburg

Benzyltosylat kann beim Aufbewahren spontan unter Wärmeentwicklung in p-Toluolsulfonsäure und Harze der Formel (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-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 Benzylisierung 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]

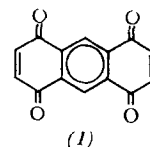
[1] F. Drahowzal u. D. Klamann, Mh. Chem. 82, 468 (1951), dort weitere Literatur.

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

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

1,4,5,8-Anthrädichinon (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-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_{max} = 353 mμ; ε_{max} = 3750 in Dimethylformamid), dem NMR-Spektrum (2 Singulets 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 % Dimethylformamid) ein höheres Redoxpotential als das 1,2,5,6-Anthrädichinon^[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-

äthylenimino-1,4,5,8-anthradichinon und das 2,6,7-Tris-äthylenimino-1,4,5,8-anthradichinon (Strukturbeweis durch NMR-Spektren und Elementaranalyse).

Oxydation des aus seinem Acetat^[4] durch alkalische Verseifung unter Luftausschluß leicht zugänglichen 1,4,5,8-Tetrahydroxy-anthracens mit einem Äquivalent Silberoxyd lieferte als Hauptprodukt das 5,8-Dihydroxy-1,4-anthrachinon^[5] (farblose Blättchen aus Butanol, Zers. bei 300 °C).

Durch Oxydation des aus seinem Acetat^[4] zugänglichen 1,4,5-Trihydroxyanthracens (gelbe Prismen aus Aceton, Zers. bei 230 °C) mit Silberoxyd in Aceton gelangten wir zum 5-Hydroxy-1,4-anthrachinon (rote Nadeln aus Chloroform/Essigester, Zers. bei 220 °C).

Eingegangen am 11. Oktober 1965 [Z 87]

[1] M. G. Evans, J. Gergely u. J. de Heer, Trans. Faraday Soc. 45, 312 (1949); S. Weckherlin u. P. Boldt, unveröffentlicht.

[2] In Deuteriochloroform, innerer Standard: Tetramethylsilan = 0 ppm.

[3] P. Boldt, Naturwissenschaften 51, 137 (1964).

[4] H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 (1953).

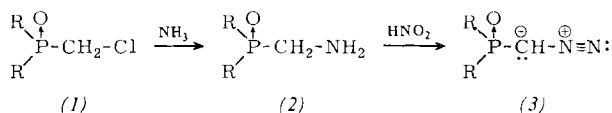
[5] Y. Lepage, Bull. Soc. chim. France 1963, 1141.

Diazomethyl-phosphinoxyde

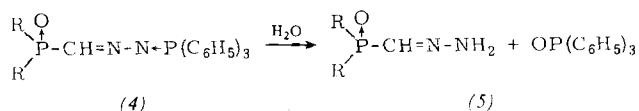
Von Prof. Dr. N. Kreutzkamp, Dr. E. Schmidt-Samoa und Apotheker K. Herberg

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg

Die Darstellung der ersten Diazomethyl-phosphinoxyde (3) gelang durch folgende Umsetzungen:

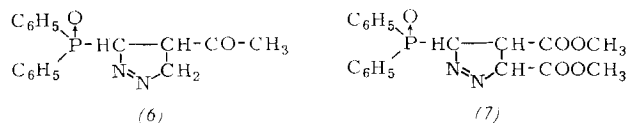


Zur Synthese von (2) wurden methanolische Lösungen von (1) bei 0 °C mit NH₃ gesättigt und im Autoklaven 5 Std. auf 130 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Aus den Extrakten fällte Alkali die Verbindungen (2) aus, die mehrfach aus Benzol/Äther umkristallisiert wurden. Die Umsetzungen zu (3) erfolgten durch Zugabe von 1 Mol Natriumnitrit zu Lösungen von (2) in Eisessig unter Eiskühlung, wobei die Diazomethyl-phosphinoxyde ausfielen. So entstand aus P,P-Dibenzyl-P-aminomethylphosphinoxyd (2), R = C₆H₅, Fp = 112 °C, mit 1 Mol Natriumnitrit in Eisessig momentan P-Diazomethyl-P,P-dibenzylphosphinoxyd (3) mit R = C₆H₅, Ausb. 90 %, Fp = 99 °C, und aus P,P-Diphenyl-P-aminomethylphosphinoxyd (2), R = C₆H₅, Fp = 101 °C, in analoger Weise P-Diazomethyl-P,P-diphenylphosphinoxyd (3), R = C₆H₅, Ausb. 70 %, Fp = 56 °C. Beide Diazomethyl-phosphinoxyde sind sehr beständige, intensiv gelbe Verbindungen. Sie gehen in methanolischer Lösung bei Zugabe von Salzsäure in die Chlormethyl-phosphinoxyde (1) über und reagieren in Benzol/Äther mit Triphenylphosphin zu den Phosphazinen (4), die aus der Lösung auskristallisieren;



durch Erhitzen mit 80-proz. Äthanol werden diese Verbindungen zu den Phosphinylformaldehyd-hydrazonen (5) hydrolysiert, die nach Entfernen des Alkohols durch Chloroform/Wasser vom gleichzeitig entstandenen Triphenylphosphinoxyd getrennt werden.

Die präparativ interessantesten Umsetzungen der Diazomethyl-phosphinoxyde sind die Additionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen, die zu den auf anderem Wege nicht zugänglichen Phosphinoxyden der Pyrazolin-Reihe



führen. Durch Erwärmen von P-Diazomethyl-P,P-diphenylphosphinoxyd (3), R = C₆H₅, mit Methyl-vinylketon oder Maleinsäure-dimethylester in Dioxan oder Toluol, Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhielten wir z. B. die Pyrazoline (6), Fp = 169 °C, und (7), Fp = 153 °C, mit etwa 70 % Ausbeute.

Eingegangen am 12. Oktober 1965 [Z 82]

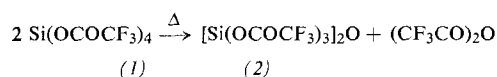
Trifluoracetate des Siliciums, Germaniums und Zinns [1]

Von Dr. P. Sartori und Dipl.-Chem. M. Weidenbruch

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Bei der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Trifluoressigsäure in wasserfreiem Benzol (250 Std./70 °C, Molverhältnis 1:2) kann nach der Abtrennung aller bis 100 °C/760 Torr destillierenden Substanzen das Silicium-tetrakis(trifluoracetat) (1), Kp = 51 °C/1 Torr^[2], durch fraktionierende Vakuumdestillation in einer Ausbeute von 25 % isoliert werden. Als Destillationsrückstand verbleibt in ebenfalls 25-proz. Ausbeute eine hochviscose, farblose Flüssigkeit, die sich auch im Hochvakuum nicht unersetzt destillieren läßt. Auf Grund der Analyse (Si: CF₃COO = 1,0:2,0) und der Unlöslichkeit in allen nicht protonenaktiven Lösungsmitteln und der extrem niedrigen Flüchtigkeit muß dieser Verbindung die Struktur eines polymeren Siliciumoxyd-bis(trifluoracetats) zugeschrieben werden. Molgewichtsbestimmungen sind wegen der Unlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit der Substanz nicht möglich.

Bei kurzem Erhitzen von (1) unter trockenem Stickstoff auf 200 °C wird unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid Hexakis(trifluoroacetoxy)-disiloxan (2), Kp = 120 °C/1 Torr, gebildet:



Wegen der zu geringen Reaktionsfähigkeit der Metall-Halogen-Bindung lassen sich die Trifluoracetate des Germaniums und Zinns nicht durch direkte Umsetzung ihrer Tetrahalogenide mit Trifluoressigsäure gewinnen. Die Darstellung der Trifluoracetate gelingt in Ausbeuten von ca. 25 % durch achtstündige Reaktion von Germaniumtetrachlorid bzw. Zinntetrachlorid mit Quecksilber(II)-trifluoracetat in wasserfreier Trifluoressigsäure bei 0 °C. Nach der Abtrennung vom Quecksilber(II)-chlorid kann Germanium-tetrakis(trifluoracetat) (3) durch fraktionierende Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit, Kp = 20 °C/0,1 Torr, gewonnen werden. (3) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur langsam unter Abspaltung von Trifluoressigsäure in feste polymere Germanoxane. Zur Isolierung des Zinn-tetrakis(trifluoracetats) (4), Fp = 112 °C, wird nach dem Abfiltrieren des Quecksilber(II)-chlorids bei 20 °C/15 Torr bis zur weitgehenden Kristallisation eingeeengt und die Kristallmasse unter Luftausschluß filtriert. Durch fraktionierende Sublimation im Hochvakuum bei 70 °C/10⁻³ Torr erhält man (4) in Form rein weißer Kristalle.

Ein weiterer Zugang zu (4) besteht in der Spaltung von Tetraphenylzinn mit Trifluoressigsäure bei 40 °C. Die geringe