

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	N	23
(2b)	7,98 239 245 183 348	4,30 4,33	3,77 3,71 3,89 3,77	8,0 6,0	MA MA	40
(2c)	6,02 239 (276)342 240 267(285)380	4,37 4,13 4,14(4,11)3,89	(3,67)3,86 3,83 3,88	11,0 9,0	N MA	18
(2d)	8,51 238 244 289 353	4,40 4,38	3,71 3,84 3,83 3,88	6,0 11,0	N MA	68
(2e)	6,15 238 (281)343 (239)266 382	4,44 (4,18)4,33	(3,96)3,88 3,90	3,0 9,0	N MA	28
(2f)	-2,67 241 287 351 245 353	4,45 4,22	3,87 3,83 3,85	7,0 -4,9[d]	N MK	58

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

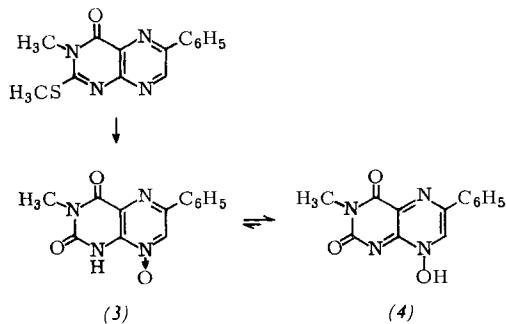
[b] pH-Wert, bei dem das UV-Spektrum gemessen wurde.

[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

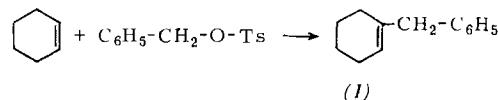
Von Prof. Dr. D. Klamann, Dr. P. Weyerstahl und Dr. M. Fligge

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-Phenylnorcaran mit p-Toluolsulfinsäure in Cyclohexen bei 120 °C.

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

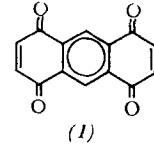
[1] F. Drahowzal u. D. Klamann, Mh. Chem. 82, 468 (1951), dort weitere Literatur.

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^[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 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-Anthradichinon^[3], zersetzt sich im Gegensatz zu diesem Dicchinon in wäßrigem Alkali und reagiert leicht mit Nucleophilen. Wiederholtes Einwirken von Äthylenimin mit anschließender Dehydrierung (Silberoxyd) lieferte das 2,7-Bis-