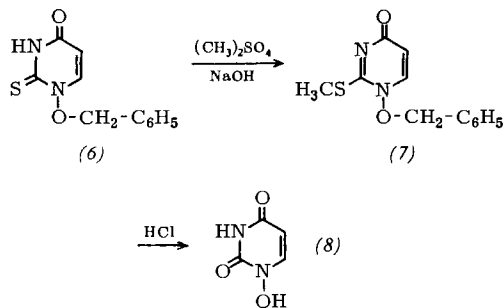


Mit FeCl_3 in Äthanol gibt (5) eine tief violette Färbung, und wie 1-Hydroxyuracil^[2] entwickelt es aus gesättigter NaHCO_3 -Lösung CO_2 . Verwendet man O-Benzylhydroxylamin statt (2) zur Umsetzung mit (3) und arbeitet im siedenden Äthanol, so entsteht mit 28 % Ausbeute 1-Benzyl-2-thiouracil (6) ($\text{Fp} = 226^\circ\text{C}$), dessen Benzylgruppe mit HBr in Essigsäure schwieriger zu entfernen ist, so daß man (5) nur mit schlechter Ausbeute erhält.

Behandlung von (6) mit Dimethylsulfat in Alkali führt zum 1-Benzyl-2-thiouracil (7) (97 %, $\text{Fp} = 149^\circ\text{C}$), aus dem beim Kochen mit konz. HCl 1-Hydroxyuracil (8) entsteht (50 %, $\text{Fp} = 280\text{--}281^\circ\text{C}$).



Eingegangen am 1. Februar 1966 [Z 148]

[*] G. H. L. Nefkens u. G. I. Tesser, J. Amer. chem. Soc. 83, 1263 (1961).

[1] R. N. Warrener u. E. N. Cain, Chem. and Ind. 1964, 1989.

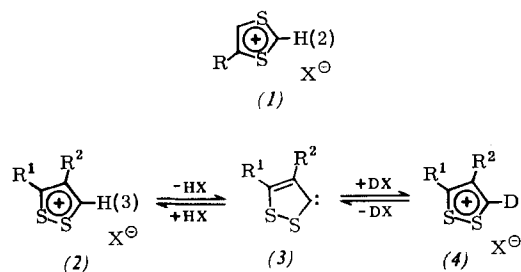
[2] W. Klötzer, Mh. Chem. 95, 1729 (1964).

Protonenaktivität im 1,2-Dithiolium-System

Von Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. E. Futterer und Prof. Dr. A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

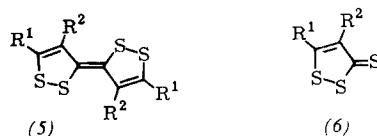
In den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) besitzt das H-Atom 2 wie in analogen 1,3-Dihetero-Kationen eine beträchtliche Acidität^[1]. Im Einklang mit den Ergebnissen quantenmechanischer Studien^[2] und einer durch niedrige τ -Werte angezeigten schwachen elektronischen Abschirmung^[3] unterliegen im 1,2-Dithiolium-System (2) ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$) die H-Atome 3 und 5 (die Träger-C-Atome sind einem S-Atom benachbart) noch in 10-proz. (v/v) $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{O}$ ($74 \pm 2^\circ\text{C}$; 0,5 Mol/l) einem gut meßbaren H/D-Austausch. NMR-spektrometrisch haben wir die in der Tabelle aufgeführten effektiven Halbwertszeiten gemessen.



- (a): $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{ClO}_4$
 (b): $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{Br}$
 (c): $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ $\text{R}^2 = \text{H}$ $\text{X} = \text{Cl}$
 (d): $\text{R}^1 = \text{H}$ $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{X} = \text{Cl}$

	$t_{1/2}$ [min]	$\tau_{\text{H}(3)} (\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D})$
(2a)	522 ± 60	-0,57
(2b)	120 ± 10	-0,30
(2c)	200 ± 20	0,01
(2d)	$11,6 \pm 1$	-0,50

Im Einklang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht $(2) \rightleftharpoons (3)$ nimmt die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit zunehmender Aktivität an $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{D}$ ab.



Im Gegensatz zu den 1,3-Dithiolium-Salzen (1) ergeben die 1,2-Dithiolium-Salze (in Acetonitril) bei der Einwirkung von Äthyl-diisopropylamin nicht die Dimeren (5), sondern 3-Thioxo-1,2-dithiole (6) (Ausb. ca. 50 %). Im Hinblick auf die glatte Spaltung der Disulfidbindung durch „Carbene“^[4] ist ein Angriff von (3) auf die Disulfid-Brücke in (2) oder (3) nicht ausgeschlossen. Durch Zusatz von elementarem Schwefel lassen sich die Ausbeuten an (6) beträchtlich (bis zu 97 %) steigern^[5].

Eingegangen am 14. Februar 1966 [Z 163]

[1] H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

[2] R. Zahradnik u. J. Koutecký, Coll. czechoslov. chem. Commun. 28, 1117 (1963); G. Bergson, Arkiv Kemi 19, 181 (1962).

[3] H. Prinzbach u. E. Futterer, Adv. heterocyclic Chem. 7 (1966), im Druck.

[4] A. Schönberg, O. Schütz u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 440 (1929); J. H. Hartenstein, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1961; U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).

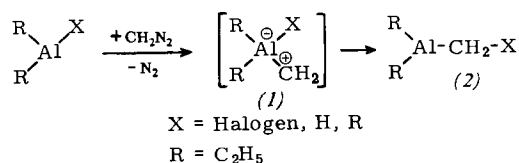
[5] E. Klingsberg, J. org. Chemistry 28, 529 (1963).

Darstellung und Umlagerung von Allyl-alanen

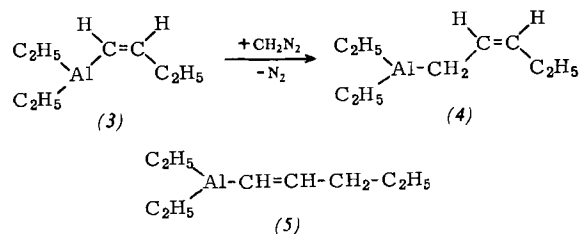
Von Dr. H. Hoberg

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Diazomethan reagiert in Toluol bei -78°C mit Organoalanen über Al-Ylide (1) zu Produkten (2), in denen einer der Reste am Al-Atom um eine CH_2 -Gruppe verlängert ist^[1].



Die CH_2 -Gruppe schiebt sich bevorzugt zwischen Al und dem elektronegativsten Liganden ein. Entsprechend reagieren Dialkyl-alkenyl-alane (3) (hergestellt aus Triäthylalan und Acetylen^[2]) mit äquimolaren Mengen Diazomethan in Toluol/Anisol (4:1 v/v) bei -78°C überwiegend an der Al-C(alkenyl)-Bindung, denn bei der Alkoholyse des Produktes entsteht Penten neben Äthan.



Das Reaktionsprodukt hat jedoch nicht die Konstitution (4), denn bei der Alkoholyse entsteht nicht cis-2-Penten, sondern 1-Penten. Dies würde für die Formel (5) sprechen, aber die Hydrolyse mit D_2O liefert ein Monodeuterio-1-