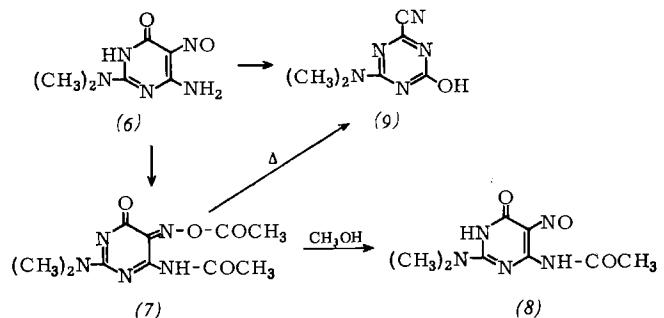


dihydropyrimidin (6) mit Acetanhydrid bis zur Auflösung auf 40 bis 60 °C erhitzt. Aufgrund des UV-Spektrums, das keine Endabsorption zeigt, ordnen wir dem Reaktionsprodukt die Struktur eines 4-Acetamino-5-acetoxyimino-2-dimethylamino-6-oxo-5,6-dihydropyrimidins (7) zu. (7) geht beim Stehen in Methanol in das Monoacetyl-Derivat (8) (Ausb. 72%) über und beim trocknen Erhitzen beobachtet



man ab 110 °C eine Umlagerung zum 6-Cyano-4-hydroxy-2-dimethylamino-s-triazin (9). (7) dürfte demzufolge ein Zwischenprodukt der erstmals von Taylor<sup>[3]</sup> beim Kochen von 4-Amino-5-nitroso-pyrimidinen mit Acetanhydrid gefundenen Pyrimidin/s-Triazin-Umwandlung darstellen.

Eingegangen am 16. Januar 1967 [Z 426c]

[\*] Prof. Dr. W. Pfeiderer und Dipl.-Chem. F. E. Kempter  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
7 Stuttgart, Azenbergstr. 14/16

[1] Vorgetragen auf dem 1. Deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie vom 5. bis 7. Oktober 1966 in Stuttgart.

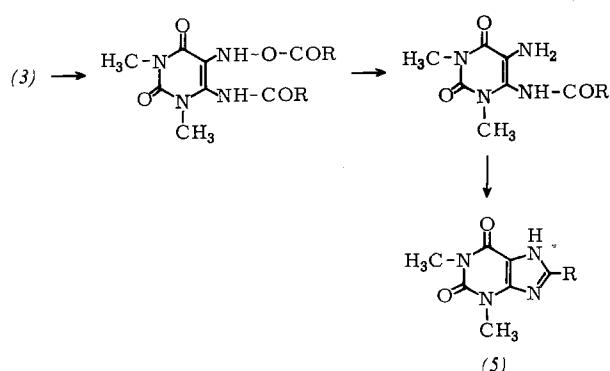
[2] W. Pfeiderer u. F. E. Kempter, Angew. Chem. 79, 234 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Märzheft (1967).

[3] E. C. Taylor u. C. W. Jefford, J. Amer. chem. Soc. 84, 3744 (1962)

Die 4-Acylimino-5-acyloxyimino-1,3-dimethyluracile geben sich, wie aus den hohen IR-C=O-Frequenzen ersichtlich ist, wiederum als „aktivierte Ester“ (2) zu erkennen. Bemerkenswert ist, daß nicht nur der *O*-Acylrest, sondern auch der *N*-Acylrest auf nucleophile Partner übertragen wird. (3c) acylierte in 63-proz. Ausbeute  $\alpha$ -Phenyläthylamin (2 Äquivalente) zum *N*-( $\alpha$ -Phenyläthyl)benzamid. Man darf annehmen, daß zunächst der *O*-Benzoylrest acylierend wirkt, wobei das bisher nicht gefärbte 4-Benzoylaminio-1,3-dimethyl-5-nitroso-uracil, (1) mit  $\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  statt  $\text{NH}_2$ , entsteht, das seinerseits als Acylierungsmittel fungiert. In gleicher Weise liefert (3a) mit Phenylhydrazin oder Anilin bei Zimmertemperatur in Tetrahydrofuran das *N*-Phenylacethydrazid in 76-proz. bzw. das Acetanilid in 85-proz. Ausbeute.

Die Diacyl-Derivate (3) können auch zur Synthese von Purinen verwendet werden. Unterwirft man (3) der katalytischen Reduktion mit Raney-Nickel oder  $\text{Pt}/\text{H}_2$  bei Zimmertemperatur, so werden unter Verbrauch von 2 Äquivalenten  $\text{H}_2$  8-substituierte Theophyllin-Derivate (5) erhalten. Die Reaktion dürfte mit einer 1,4-Addition eingeleitet werden, gefolgt von einer hydrogenolytischen Spaltung des 5-Hydroxamino-Derivates und anschließendem nucleophilem Angriff der basischen 5-Aminogruppe auf die partiell aktivierte 4-Acyliminogruppe.

Ein weiteres interessantes Diacyl-Derivat wird erhalten, wenn man das 4-Amino-2-dimethylamino-5-nitroso-6-oxo-

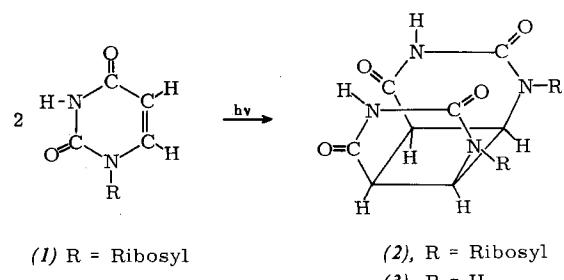


	R	Fp (°C)	Ausb. (%)
(5a)	CH <sub>3</sub>	333	74
(5b)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	268	57
(5c)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	277–278	50

### Die Struktur des bei der UV-Bestrahlung von Uridin in einer Eis-Matrix entstehenden dimeren Uridins<sup>[1]</sup>

Von E. Fahr, G. Fürst, G. Dörhöfer und H. Popp<sup>[\*]</sup>

Bei der UV-Bestrahlung von Uracil oder Thymin in einer Eis-Matrix entstehen die für die Deutung des biologischen Strahlenschadens interessanten dimeren Pyrimidine. Wir konnten das bei der UV-Bestrahlung von Uridin (1) entstehende dimere Uridin<sup>[2]</sup> in Substanz darstellen und seine Struktur (2) beweisen.



(1) R = Ribosyl

(2), R = Ribosyl

(3), R = H

Gefrorene wässrige Uridin-Lösungen (ca. -5 °C) wurden mit einem Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 (Quarzlampe-Gesellschaft, Hanau) bestrahlt<sup>[3]</sup> und nach dem Aufstauen säulenchromatographisch an Cellulose (Fließmittel: n-Butanol/n-Propanol/Wasser = 1:1:1 v/v) getrennt. Das nach dem Uridin und 6-Hydroxy-5,6-dihydrouridin als 3. Fraktion austretende dimere Uridin ( $R_F = 0,13$ ) wurde analysenrein erhalten: farblose Kristalle,  $Fp = 179-180^\circ\text{C}$  (aus Äthanol);

Mol.-Gew. (durch Gefrierpunkts-Erniedrigung und osmometrisch in Wasser): 480 (ber. 488).

Beim Abbau des dimeren Uridins (2) mit konzentrierter Salzsäure [80 mg (0,16 mmol) in 10 ml konz. HCl, 4 Std. unter Rückfluß] erhielten wir durch dünnenschichtchromatographische Trennung Uridin und Uracil (Spaltung des Cyclobutanrings von (2)) sowie das in seiner Struktur gesicherte<sup>[4]</sup> dimere Uracil (3) [identifiziert durch Dünnenschichtchromatographie an Kieselgel (n-Propanol/Wasser = 7:3 v/v,  $R_F$  = 0,47; n-Butanol/Wasser (gesättigt),  $R_F$  = 0,18) sowie IR-spektroskopischen Vergleich mit einer durch UV-Bestrahlung von Uracil dargestellten Probe von (3)].

Da (3) unter den angewendeten Bedingungen nicht verändert wird (wie durch 4-stdg. Kochen in konz. HCl sichergestellt wurde), kommt dem dimeren Uridin Struktur (2) zu.

Entgegen der Erwartung führt die Dimerisation des Uridins in der Eis-Matrix also zu einem Dimeren<sup>[5]</sup>, bei dem die Zucker-Reste zueinander orientiert sind.

Eingegangen am 13. Januar 1967 [Z 415]

[\*] Prof. Dr. E. Fahr, cand. chem. G. Fürst, Dr. G. Dörhöfer und cand. rer. nat. H. Popp  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] VIII. Mittl. über „Einwirkung von Strahlung auf Nukleinsäure-Bestandteile“; VII. Mittl.: [4].

[2] Vgl. A. Wacker, D. Weinblum, L. Träger u. Z. H. Moustafa, J. molecular Biol. 3, 790 (1961).

[3] Eine  $10^{-2}$  M wäßrige Lösung wurde in 1 bis 2 mm starker Schicht eingefroren; Bestrahlungsdauer: 30 min bei ca. 5 cm Abstand vom Brenner.

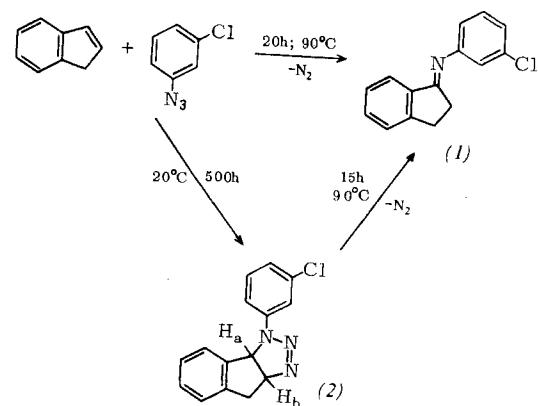
[4] G. Dörhöfer u. E. Fahr, Tetrahedron Letters 1966, 4511; dort weitere Literaturhinweise.

[5] Möglich sind vier isomere Dimere; siehe dazu D. L. Wulff u. G. Fraenkel, Biochim. biophysica Acta 51, 332 (1961).

## Synthese und Reaktionen des 3-Chlor-N-(1-indanylidene)anilins

Von J. Jaz und A. Gerbaux [\*]

Durch Cycloaddition substituierter Phenylazide an Inden erhielten wir verschiedene Derivate des *N*-(1-Indanylidene)anilins<sup>[1]</sup>. Als erstes *m*-phenylsubstituiertes Derivat gewannen wir das 3-Chlor-*N*-(1-indanylidene)anilin (1) [2] durch 20-stdg. Erhitzen eines äquimolaren Gemisches von *m*-Chlorphenylazid<sup>[3]</sup> und Inden, Hochvakuumdestillation nach Abklingen der Gasentwicklung und Umkristallisation aus Äther (Ausb. 60%;  $F_p$  = 50–52 °C).

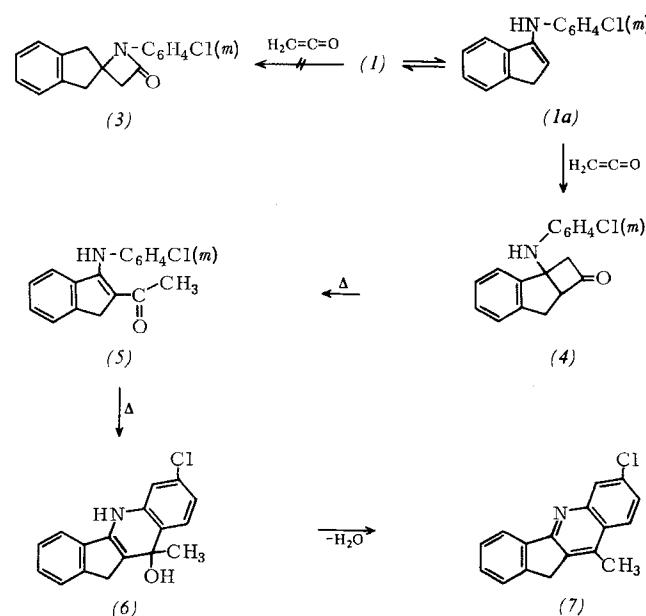


Läßt man das Reaktionsgemisch jedoch drei Wochen bei Raumtemperatur stehen, so isoliert man in 40-proz. Ausbeute eine Substanz (2) ( $F_p$  = 124–125 °C; Zers. unter Gasentwicklung), deren IR-Spektrum die für Triazoline charakteristische Bande zwischen 940 und 1000  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{CCl}_4$ ) zeigt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (TMS/ $\text{CDCl}_3$ ) weist ein Methylen-Dublett bei  $\tau$  = 6,45 ( $J$  = 5 Hz), die Signale der angularen Wasserstoffatome  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  bei  $\tau$  = 4,67 ( $J$  = 9 Hz) und ein den aromatischen Protonen zuzuschreibendes Bandensystem mit dem Schwerpunkt bei  $\tau$  = 2,75 auf. (2) ist daher das 1-(*m*-Chlorphenyl)-indano[1,2-*d*]- $\Delta^2$ -1,2,3-triazolin. Es erfolgte *cis*-Addition, wie der nach der Karplus-Gleichung<sup>[4]</sup> für die Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_b$  berechnete Dieder-Winkel von 20° beweist.

Bei 15-stdg. Erwärmen von (2) auf 90 °C tritt unter heftiger Gasentwicklung thermische Zersetzung zu (1) ein (Ausb. 82%). Die Struktur von (1) wurde durch IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ; Iminbande bei 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), Elementaranalyse und chemische Reaktionen gesichert: Saure Hydrolyse liefert neben *m*-Chloranilin das 1-Indanon (Ausb. 20%,  $F_p$  = 39–40,5 °C), welches durch IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ; Carbonylbande bei 1720  $\text{cm}^{-1}$ ), UV-Spektrum [in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $\lambda_{\text{max}}$  = 244 nm ( $\epsilon$  = 10550), 286 nm (2650), 292 nm (2550)<sup>[5]</sup>],  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (TMS/ $\text{CDCl}_3$ ; Methylen-Triplets bei  $\tau$  = 7,37 und 6,88; kompliziertes Bandensystem mit Schwerpunkt bei  $\tau$  = 2,53, vier aromatischen Protonen entsprechend) sowie sein 2,4-Dinitrophenylhydrazone ( $F_p$  = 259–260 °C) identifiziert wurde.

Beim Einleiten von Keten in geschmolzenes (1) entstand kein Spirolactam (3)<sup>[6, 7]</sup> und kein tricyclisches Cyclobutanon (4), sondern ein kristallines Produkt  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NCl}$  (Ausb. 75%,  $F_p$  = 138–138,5 °C), welches auf Grund seines IR-, UV- und



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrums die Struktur eines 9-Chlor-6-methylindeno[3,2-*b*]chinolins (7) besitzen muß [IR( $\text{CCl}_4$ ): Methyl-Banden bei 1390 und 2980  $\text{cm}^{-1}$ ; UV: in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $\lambda_{\text{max}}$  = 210 nm ( $\epsilon$  = 20600), 256 nm (9000), 366 nm (15500);  $^1\text{H}$ -NMR (TMS/ $\text{CDCl}_3$ ): 7 aromatische Protonen mit Schwerpunkt bei  $\tau$  = 2,60; 2 Methylenprotonen bei  $\tau$  = 6,3; Methylprotonen bei  $\tau$  = 7,8].

Die Bildung von (7) wird verständlich, wenn man annimmt, daß die Enaminform (1a) mit Keten zu (4) reagiert, welches nach Opitz<sup>[8]</sup> thermolabil ist und Ringöffnung und Acetylierung zu (5) erleidet. Bei der Reaktionstemperatur (Schmelze!) reagiert (5) unter intramolekularer Addition und Cyclisierung zu (6), welches zu (7) aromatisiert. Die Stellung des Chloratoms folgt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und aus Betrachtungen an Molekülmodellen, wonach es in 4-Stellung die Cyclisierung sterisch behindern würde.

Die thermische Zersetzung von (2) liefert ausschließlich (1), während für die *p*-substituierten Analoga von (1) die Bildung von Aziridinen nachgewiesen worden ist<sup>[9]</sup>. Für *p*-substituierte Phenylazide konnten – mit Ausnahme des *p*-Nitroderi-