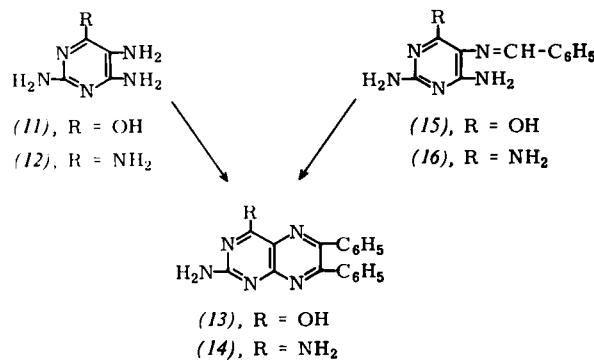


pyrimidine (3)–(6) mit 1 mol Benzaldehyd bei jeweils 180 °C nicht Purin-, sondern 6,7-Diphenylpteridin-Derivate (7)–(10) gebildet werden. Die Reaktion verläuft nicht völlig einheitlich, jedoch sind die Pteridine, die durch fraktionsreiche Kristallisation isoliert wurden, jeweils das Hauptprodukt.

In gleicher Weise setzt sich 2,4,5-Triamino-6-hydroxypyrimidin (11) oder sein 5-Benzyliden-Derivat (15) zum 6,7-Diphenylpterin (13) in 53-proz. Ausbeute um, während (12) oder (16) in weniger übersichtlicher Reaktion ein schwierig zu trennendes Gemisch vieler Produkte gab, in dem das 2,4-Diamino-6,7-diphenylpteridin (14) nur chromatographisch nachgewiesen und identifiziert werden konnte.



Man darf annehmen, daß sich bei der neuartigen Pteridinsynthese nach dem 5-Benzylidenamino-4-amino-zunächst die nichtfaßbaren 4,5-Bis-benzylidenaminopyrimidine bilden, die sich durch Valenzisomerisierung und anschließende Dehydrierung unter Bildung des Pteridinringsystems stabilisieren. Als Stütze für diese Annahme können die entsprechenden Valenzisomerisierungen doppelter Schiffscher Basen von 1,2-Diaminen dienen [7].

1-Methyl-6,7-diphenyllumazin (8):

0,8 g 4,5-Diamino-3-methyluracil (2) werden mit 1,2 g Benzaldehyd 4 Std. auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10 ml Äthanol zugesetzt, einen Tag stehengelassen, abgesaugt und die kristalline Masse aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 1,0 g farblose Nadeln.

3-Methyl-6,7-diphenyllumazin (9):

0,6 g 4-Amino-5-benzylidenamino-1-methyluracil (5) werden mit 0,4 g Benzaldehyd 4 Std. auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 5 ml Äthanol zugesetzt, 2 Tage stehengelassen, abgesaugt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 0,5 g feine farblose Nadeln.

Eingegangen am 8. April und 2. Mai 1968 [Z 774]

[*] Prof. Dr. W. Pfleiderer und Dipl.-Chem. H.-U. Blank
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Azenbergstraße 14/16
jetzt Fachbereich Chemie, Universität
775 Konstanz, Postfach 733

[**] 35. Mitteilung der Reihe Pteridine. – 34. Mitteilung: W. Pfleiderer, J. W. Bunting, D. D. Perrin u. G. Nübel, Chem. Ber. 101, 1072 (1968).

[1] W. Traube u. W. Nithak, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 227 (1906).

[2] W. Pfleiderer u. H.-U. Blank, Angew. Chem. 78, 679 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 666 (1966).

[3] R. B. Angier, J. org. Chemistry 28, 1509 (1963).

[4] W. Pfleiderer u. H. Fink, Chem. Ber. 96, 2950 (1963).

[5] W. R. Boon, J. chem. Soc. (London) 1957, 2159.

[6] J. Weijlard, M. Tishler u. A. E. Erickson, J. Amer. chem. Soc. 67, 802 (1945).

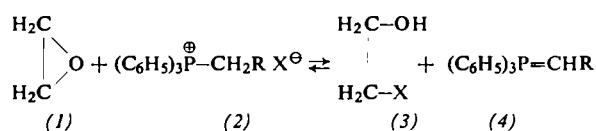
[7] H. A. Staab u. F. Vögtle, Chem. Ber. 98, 2681, 2691, 2701 (1966).

Wittig-Reaktionen mit Hilfe von Äthylenoxid

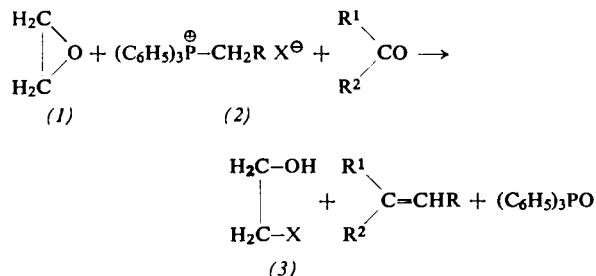
Von J. Buddrus [*]

Epoxide verhalten sich in Gegenwart einiger Katalysatoren wie starke Basen [1–3]. Sie eliminieren aus Halogenoformen Halogenwasserstoff und gehen dabei in β -Halogen-alkohole über, während das Dihalogencarben mit Olefinen α,α -Dihalogen-cyclopropane bildet. Als Katalysatoren eignen sich lösliche Halogenide wie quartäre Ammonium-[1] und Phosphonium-halogenide [4].

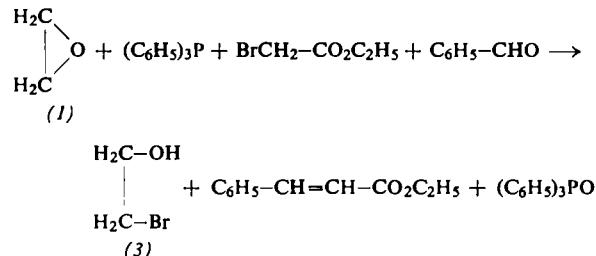
Auch aus Phosphonium-salzen spalten Epoxide Halogenwasserstoff ab. Äthylenoxid (1) und Alkyl-triphenyl-phosphonium-halogenid (2) setzen sich in einer Gleichgewichtsreaktion zu 2-Halogenäthanol (3) und Alkyldien-triphenylphosphoran (4) um.



Das Phosphoran (4) läßt sich in einigen Fällen isolieren ($R = CO_2R'$), in anderen an der Farbe erkennen ($R = C_6H_5$; rot). Umgekehrt setzen sich (3) ($X = Br$) und (4) ($R = C_6H_5$) zu (1) und (2) um. Fügt man von vornherein Aldehyde oder Ketone hinzu, die mit (4) reagieren, so tritt eine vollständige Umsetzung von (1) (oder einem anderen Epoxid) und (2) zu (3), einer olefinischen Verbindung und Triphenylphosphinoxid ein.



Eine gesonderte Herstellung des Phosphorans (4) erübrigt sich. Häufig ist auch die Darstellung der Salze überflüssig; man läßt dann Triphenylphosphin, Halogenid $R-CH_2-X$ ($R = CO_2R'$, $CH=CH_2$, C_6H_5) und (1) unmittelbar auf die Carbonylverbindung einwirken. (1), $(C_6H_5)_3P$ und Bromessigsäure-äthylester reagieren mit Benzaldehyd bei 25 °C zu Zimtsäure-äthylester (91%; trans:cis = 93:7),



mit Crotonaldehyd bei 25 °C zu 2,4-Hexadiensäure-äthylester (81%), mit Cyclohexanon bei 100 °C (Einschlüßrohr) zu Cyclohexyliden-essigsäure-äthylester (68%). (1), $(C_6H_5)_3P$, Benzylbromid und Propionaldehyd liefern bei 25 °C β -Äthylstyrol (89,5%; trans:cis = 56:44). Benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid und (1) setzen sich mit Cyclohexanon bei 100 °C zu Benzyliden-cyclohexan (69%) um, das schwächer saure Triphenyl-propyl-phosphonium-bromid reagiert dagegen erst bei 150 °C mit (1) und Benzaldehyd zu β -Äthylstyrol (74%, trans:cis = 40:60). Das letzte Beispiel zeigt

darüberhinaus, daß Äthylenoxid auch starke Basen wie Li-Alkyle – sie werden zur Bildung der Phosphorane aus Phosphoniumsalzen verwendet [5] – ersetzen kann.

Arbeitsvorschrift:

Man löst in 5 ml Methylchlorid 6,6 g (C_6H_5)₃P (0,025 mol), 2,6 g Benzaldehyd (0,025 mol), 2,5 ml Äthylenoxid (0,05 mol) und – unter Kühlung – 4,2 g Bromessigsäure-äthylester (0,025 mol). Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt und am nächsten Tag destilliert, wobei 2,45 g 2-Brom-

[*] Dr. J. Buddrus
Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie
der Technischen Universität
1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni, Nr. 135

äthanol (78%), $K_p = 55\text{ }^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$, und 4,0 g Zimtsäure-äthylester (91%), $K_p = 142\text{--}144\text{ }^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$, übergehen. Der Destillationsrückstand erstarrt zu 6,75 g Triphenylphosphinoxid (97%). $E_p = 150\text{ }^\circ\text{C}$

Eingegangen am 17. April 1968 [Z 776]

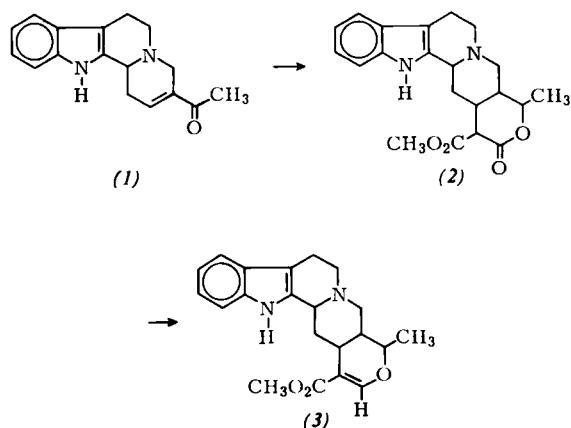
- [1] *J. Buddrus u. F. Nerdel*, DBP. 1198355 (7. Jan. 1963); Chem. Zbl. 137, 18-2333 (1966).
 - [2] *F. Nerdel u. J. Buddrus*, Tetrahedron Letters 1965, 3585.
 - [3] Nachr. Chem. Techn. 15, 79 (1967).
 - [4] *D. Klamann, M. Fligge, P. Weyerstahl, K. Ulm u. F. Nerdel*, Chemie-Ing.-Techn. 39, 1024 (1967).
 - [5] Zusammenfassung s. *A. Maerker*, Org. Reactions 14, 270 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

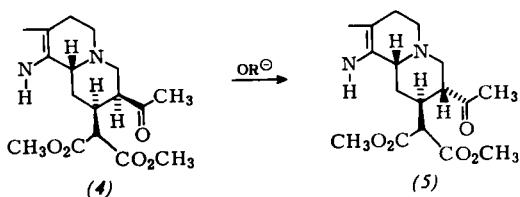
Synthese und Konfiguration heterocyclischer Indol-verbündungen. Die stereoselektive Totalsynthese von DL-Akuammigin und DL-Tetrahydralstonin

Von E. Winterfeldt [**]

Zur Synthese heterocyclischer Indolalkaloide vom Typ (3) eignet sich das α,β -ungesättigte Keton (1). Über eine Michael-Addition mit Malonester und anschließende Reduktion mit BH_4^- erhält man die Lactone vom Typ (2), die nach Reduktion und Wasserabspaltung in (3) überführbar sind^[1].

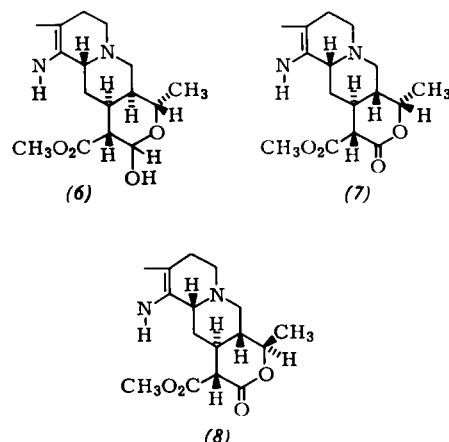


Bei der stereoselektiven Darstellung von (2) läuft die Michael-Addition an (1) unter gleichzeitiger Ausbildung eines *cis*-Chinolizidin-Systems ab. Als kinetisch kontrolliertes Produkt wird (4) mit axialer Acetyl-Gruppe erhalten, das unter Einwirkung von Alkali (5) – das thermodynamisch bevorzugte Produkt mit äquatorialen Substituenten – liefert.



Bei thermodynamischer Lenkung erhält man also stereospezifisch (5).

Auch die Reduktion der Ketogruppe lässt sich stereoselektiv durchführen. So liefert (4) mit BH_4^- ausschließlich (6), während (5) mit BH_4^- in der Kälte vorwiegend (7), mit $\text{Li}[\text{AlH}_2(\text{OR})_2]$ in Tetrahydrofuran überwiegend (8) ergibt. Die Konfigurationen folgen aus den IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten.



Aus den sterisch einheitlichen Lactonen entstehen durch Reduktion und Dehydratisierung Verbindungen vom Typ (3) mit *cis*-Chinolizidin-System, die durch Dehydrierung ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$) und anschließende BH_3 -Reduktion in die *trans*-Chinolizidine überführbar sind. So gibt (4) stereospezifisch DL-Akuammigin und nach Konfigurationsumkehr an C-3 DL-Tetrahydroalstonin.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 12. Februar 1968]
[VB 153]

Untersuchungen über die chemischen Ursachen biologischer Strahlenschäden

Von E. Fahr [*]

Bei der Einwirkung von UV-Strahlung auf Nucleinsäuren und deren Bestandteile laufen im wesentlichen zwei photochemische Reaktionen ab: Die Bildung sogenannter „reversibler Bestrahlungsprodukte“ und die Dimerisation von Pyrimidin-Basen zu „dimeren Pyrimidinen“.

[*] Prof. Dr. E. Fahr
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1. Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

[1] Vgl. E. Winterfeldt u. H. Radunz, Angew. Chem. 79, 1023 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1003 (1967).