

6-Oxy-2-amino-8(?)-methyl-pteridin; 0.4 g Dioxyaceton-diacetat (Schmp. 46–47°) wurden mit 0.5 g des Sulfats von I in 50 ccm Wasser 1 Stde. gekocht. Die zwi- schendurch klare Lösung trübte sich allmählich durch ausgeschiedenes Kondensations- produkt. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumacetat bis auf p_H 5 abgestumpft. Zur Analyse wurde 2mal aus Wasser umkrystallisiert; getrocknet wurde bei 110°/12 Torr über Diphosphorpentoxyd.

$C_7H_7ON_5$ (177.12) Ber. C 47.46 H 3.96 N 39.55 Essigsäure 1.0 Mol.

Gef. „ 47.16 „ 3.95 „ 39.19 Essigsäure 0.68 Mol. (Kuhn-Roth).

6-Oxy-2-amino-9-methyl-pteridin: Die Darstellung geschah durch Konden- sation von Methylglyoxal mit 6-Oxy-2,4,5-triamino-pyrimidin (I) in essigsaurer Lösung. Gereinigt wurde über das krystallisierte Natriumsalz^{5,7)}. Bei der C-Methyl- Bestimmung nach Kuhn-Roth wurden 0.65 Mol. Essigsäure erhalten. Daß die reine 9-Methyl-Verbindung vorlag, wurde durch Abbau mit Natronlauge nach J. Weylard, M. Tishler und A. E. Erickson¹⁰⁾ zur 2-Amino-6-methyl-pyrazin-carbonsäure-(3) (Schmp. 211–212°) bewiesen. Aus dem 6-Oxy-2-amino-9-methyl-pteridin wurde durch Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung in der Hitze die 6-Oxy-2-amino-pteridin-carbon- säure-(9) erhalten, die über das krystallisierte Natriumsalz gereinigt wurde⁶⁾. Das Ab- sorptionsspektrum ist in der Abbild. 1 wiedergegeben.

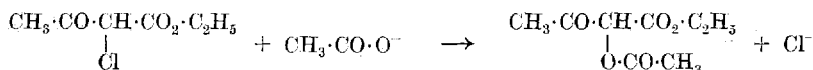
6. Hans Henecka: Zur Kenntnis der β -Dicarbonyl-Verbindungen, IV. Mitteil.*): Umwandlung von α -Chlor- γ -alkoxy-acetylaceton in β -Oxy- α -alkoxy- α' -methyl-furan.

[Aus dem wissenschaftlichen Forschungslaboratorium der Farbenfabriken Bayer, Wuppertal-Elberfeld.]

(Eingegangen am 11. April 1947.)

Durch Einwirkung von Kaliumacetat in Eisessig auf α -Chlor- γ - alkoxy-acetylaceton entsteht unter intermolekularer Abspaltung von Chlorwasserstoff ein β -Oxy- α -alkoxy- α' -methyl-furan; der Mechanis- mus dieser unter Umlagerung verlaufenden Reaktion wird als H-An- ionotropie gedeutet.

Das Halogen der α -Halogen- β -keto-carbonsäureester ist, wenn auch nicht allzu leicht, zu doppelten Umsetzungen befähigt. So erhält man durch längere Einwirkung von Kaliumacetat in siedendem Eisessig die entsprechenden α -Acet- oxy-Derivate, z. B.:



Der Grund für die geringe Reaktionsgeschwindigkeit ist darin zu erblicken, daß die Voraussetzung für diese nach dem anionischen Substitutionsmecha- nismus verlaufende Reaktion die Abspaltung des Halogens als Ion unter Hinter- lassung eines Kations mit Oktettlücke am α -C-Atom ist, eine Reaktion, die der hohen induktiven Stabilisierung des Oktetts des α -C-Atoms wegen nur schwierig eintritt und nur ermöglicht wird durch die hohe Elektronenaffinität des Halogenatoms. Andererseits wird die Reaktion dadurch erleichtert und in Gang gebracht, daß unter den angewandten Bedingungen das Chlor-Ion aus dem Gleichgewicht entfernt wird, da es sich als Kaliumchlorid krystallin abscheidet, wodurch das Gleichgewicht zugunsten des Kations verschoben

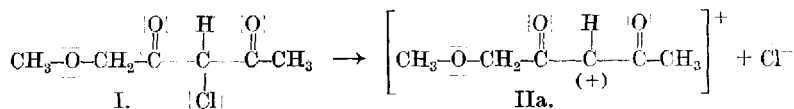
¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 67, 802 [1945].

*) III. Mitteil.: B. 81, 197 [1948].

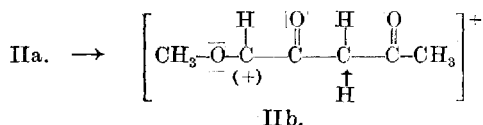
wird, das dann sofort mit dem Essigsäure-Anion unter Bildung der α -Acetoxy- β -dicarbonyl-Verbindung reagiert.

Wie aus α -Chlor-acetessigester den α -Acetoxy-acetessigester¹⁾, so erhält man auf analoge Weise aus α -Chlor-acetylaceton das α -Acetoxy-acetylaceton²⁾. Versucht man jedoch, aus α -Chlor- γ -methoxy-acetylaceton (I) durch Umsatz mit Kaliumacetat in Eisessig das α -Acetoxy- γ -methoxy-acetylaceton zu erhalten, so nimmt die Reaktion einen unerwarteten Verlauf: Unter innermolekularer Abspaltung von Chlorwasserstoff entsteht eine Verbindung $C_6H_8O_3$ (V), die bereits in der Kälte durch hohes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silber-Lösung ausgezeichnet ist.

Bildung und Konstitution dieser interessanten Verbindung sind folgendermaßen zu deuten: Zunächst entsteht auch hier unter den angewandten Bedingungen unter anionischer Ablösung des Chlors ein Kation mit Oktettlücke am α -C-Atom (IIa):



Da nun in diesem Kation das Oktett des γ -C-Atoms durch die Substitution durch die elektronenaffine Methoxygruppe einerseits und durch das durch die α -ständige Oktettlücke stark stabilisierte Oktett der β -ständigen Carbonylgruppe andererseits in besonderem Maße induktiv desintegriert ist, so daß den H-Atomen der γ -ständigen Gruppe die anteiligen Elektronenpaare gewissermaßen „in die Arme gedrängt“ werden, kommt es dann zur anionischen Ablösung eines H-Atoms vom γ -C-Atom; dieses H⁻-Anion schließt alsdann unmittelbar die Oktettlücke des α -C-Atoms. Es tritt also zunächst die H-Anionotropie IIa \rightarrow IIb ein:



In diesem durch die Umlagerung entstandenen Kation IIb schließt sich nunmehr die neu entstandene Oktettlücke am γ -C-Atom dadurch, daß zunächst unter dem Einfluß des Protonacceptors Kaliumacetat vom α -C-Atom ein H-Atom als Proton sich abspaltet unter Bildung eines zwitterionischen Carbenium-Carbeniats III, in dem dann alsbald elektromere Verschiebung zu

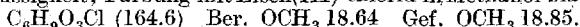
¹⁾ H. Henecka, I. Mittel., B. **81**, 188 [1948].

²⁾ A. Combes, Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 421 [1890].

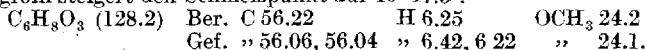
Die geschilderte Reaktion ist nicht beschränkt auf das α -Chlor- γ -methoxy-acetylaceton; aus dem α -Chlor- γ -phenoxy-acetylaceton erhält man in analoger Weise das entsprechende β -Oxy- α -phenoxy- α' -methyl-furan.

Beschreibung der Versuche.

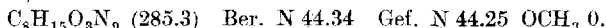
α -Chlor- γ -methoxy-acetylaceton: Zu einer Lösung von 50 g γ -Methoxy-acetylaceton in 250 ccm Methylenchlorid werden allmählich 52 g Sulfurylchlorid getropft; nach beendeter Zugabe wird zum gelinden Sieden erhitzt, bis die Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Entwicklung beendet ist. Nach dem Abdampfen des Methylenchlorids wird der Rückstand i. Vak. destilliert: Ausb. 55.2 g (87% d. Th.) vom Sdp.₄ 75–80°. Wasserhelle Flüssigkeit; Färbung mit Eisen(III)-chlorid in Methanol blaustichig-weinrot.



β -Oxy- α -methoxy- α' -methyl-furan (V): Eine Lösung von 16 g Kaliumacetat in 80 ccm Eisessig wird nach Zusatz von 2 ccm Acetanhydrid bei 80° mit 25 g α -Chlor- γ -methoxy-acetylaceton versetzt. Nach 5-stdg. Erwärmen auf 80° wird kalt vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abgesaugt und der Eisessig i. Vak. bei 30° abgedampft. Der Rückstand wird in Äther gelöst, von Salzresten abfiltriert und der Abdampfückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 13.9 g (71.4% d. Th.) vom Sdp.₃ 75–80°. Dünflüssiges, wasserhelles Öl, das nach einigem Stehen zu Krystallen vom Schmp. 45° erstarrt. Umkrystallisieren aus Ligroin steigert den Schmelzpunkt auf 46–47.5°.



Trisemicarbazon des Pentandion-(2.4)-als-(1): Zu einer Lösung von 1 g der Verbindung V in 5 ccm Wasser gibt man eine filtrierte Lösung von 5 g Semicarbazid-hydrochlorid in 15 ccm Wasser und 15 ccm konz. Natriumacetat-Lösung. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei hydrolytische Spaltung eintritt, scheidet sich innerhalb einer Viertelstunde reichlich ein krystalliner farbloser Niederschlag ab, der nach dem Erkalten abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wird. Ausb. 1.2 g vom Schmp. 234° (Zers.).



γ -Phenoxy-acetylaceton: Zu einer Mischung von 19.1 g Natriumpulver und 400 ccm Äther wird bei -10° allmählich ein Gemisch von 138 g Phenoxyessigsäuremethyl-ester und 50 g Aceton getropft; nach Rühren über Nacht bei Zimmertemperatur wird vom erhaltenen Natriumsalz abgesaugt und dieses wie üblich zerlegt. Ausb. 48.5 g (30.4% d. Th.) vom Sdp._{3.5} 127–131°. Helles, etwas dickflüssiges Öl; Färbung mit Eisen(III)-chlorid in Methanol rotgelb.

α -Chlor- γ -phenoxy-acetylaceton: Aus 48.5 g γ -Phenoxy-acetylaceton in 200 ccm Methylenchlorid wird in der bei der entsprechenden Methoxy-Verbindung beschriebenen Weise mittels 34 g Sulfurylchlorids ein Rückstand erhalten, der beim Verreiben mit Ligroin krystallisiert; Ausb. 43 g. Aus Ligroin weiße Kryställchen vom Schmp. 72–74°; Färbung mit Eisen(III)-chlorid in Methanol blaustichig-weinrot.

β -Oxy- α -phenoxy- α' -methyl-furan: Zu einer Lösung von 33 g α -Chlor- γ -phenoxy-acetylaceton in 75 ccm Eisessig werden bei 60–80° eine Lösung von 15.5 g Kaliumacetat in 75 ccm Eisessig + 5 ccm Acetanhydrid gegeben. Nach 2-stdg. Erhitzen auf 110° wird in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Helles Öl vom Sdp._{1.2} 143°, das rasch krystallisiert; aus Ligroin weiße Kryställchen vom Schmp. 63–64°.

