

Synthese von kristallin-flüssigen Verbindungen. II¹⁾

n-Alkyl- und n-Alkoxyderivate des 2,5-Diphenyl-pyrazins

Von H. SCHUBERT, R. HACKER²⁾ und K. KINDERMANN³⁾

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden die Synthesen von zwei homologen Reihen kristallin-flüssiger Derivate des p,p'-disubstituierten 2,5-Diphenyl-pyrazins mit n-Alkyl- und n-Alkoxyresten als Flügelgruppen beschrieben. Die n-Alkyl-derivate wurden durch ammoniakalische Cyclisierung der entsprechenden Brom- oder Aminoketone und anschließender Oxydation mit H₂O₂ erhalten. Die homologe Ätherreihe wurde durch doppelte Verätherung des 2,5-Bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazins, aus der AlBr₃-Spaltung des Dimethoxyderivates erhalten, mit n-Alkylhalogeniden aufgebaut. Die kristallin-flüssigen Eigenschaften beider Reihen werden im Vergleich zu den Hydroxy-pyrazinen¹⁾ diskutiert.

Die in der vorausgehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen beiden Reihen der kristallin-flüssigen 3-Hydroxy-2,5-diphenyl-pyrazine lassen den starken Einfluß erkennen, den die α -ständige Hydroxylgruppe am heterocyclischen Mittelstück auf die Ausbildung der kristallin-flüssigen Phasen in relativ hohen Temperaturbereichen noch ausübt. Die Annahme eines definierten Zweierassoziats ebenen Baues, so wie die Dimeren der α -Pyridone⁴⁾ vorliegen, würde das Schmelzverhalten dieser Hydroxy-pyrazine in einfacher Weise verständlich machen. Der Vergleich mit den entsprechenden Reihen, die einen von Hydroxylgruppen freien Diazinkern besitzen, sollte nun weitere Aussagen über die Auswirkungen der angenommenen Molekelassoziation bringen.

¹⁾ H. SCHUBERT, I. EISSFELDT, R. LANGE u. F. TREFFLICH, J. prakt. Chem. (4) **33**, 265 (1966).

²⁾ Aus der Diplomarbeit R. HACKER, Halle 1965.

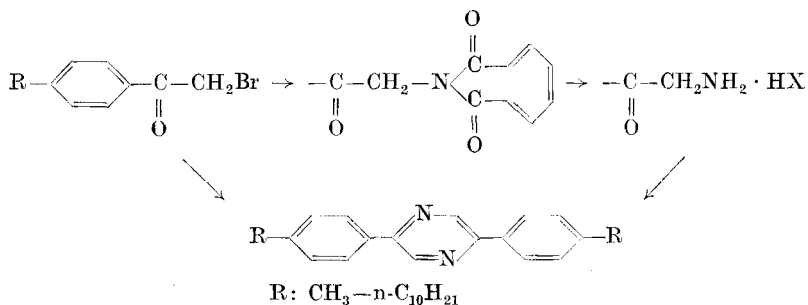
³⁾ Aus der Diplomarbeit K. KINDERMANN, Halle 1965.

⁴⁾ G. G. HAMMES u. H. O. SPIVEY, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1621 (1966).

Synthesen der Pyrazine

Tutin⁵⁾ hat in seinen systematischen Studien zum Aufbau des Pyrazinsystems u. a. auch die erste kristallin-flüssige Verbindung, das 2,5-Bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazin, beschrieben. Allgemein sind zur Darstellung von 2,5-Diaryl-pyrazinen die entsprechenden α -Aminoketone die Schlüsselsubstanzen, die in alkalischem Milieu spontan zu den Dihydrobasen cyclisieren, deren leichte Dehydrierung in verschiedener Weise erfolgen kann.

Wir haben die homologe Reihe mit n-Alkylen als Flügelgruppen über die folgenden Reaktionsschritte aufgebaut:



Für die methodische Abwandlung eines substituierten Acetophenons zum entsprechenden α -Aminoketon stehen mehrere Wege zur Verfügung. Wir fanden bei Vergleichen, daß die Umsetzung über die Phthalimidoverbindungen mit der schrittweisen Spaltung in Phthalamidsäure und folgende saure Hydrolyse zum Aminoketon mit länger werdenden Alkylketten (ab C_6 spürbar) dem Verfahren über die Urotropinkomplexe, die in der homologen Reihe fortschreitend leichter in Chloroform löslich werden, vorzuziehen ist. Dasselbe gilt auch für die Überführung der Diazoketone, wie BIRKHOFFER⁶⁾ an mehreren Beispielen zeigte, durch katalytische Hydrierung, selbst für die elegante Variante, in alkalischem Hydriermedium simultan auch die Cyclisierung ablaufen zu lassen.

Die α -Aminoketon-hydrochloride dieser Reihe verhalten sich ab Heptylrest wie Seifen. Die wäßrigen Lösungen sind trübe und schäumen stark. Auf ihre Isolierung nach der Spaltung der Phthalimidoverbindungen kann verzichtet werden. Es genügt für den Ringschluß, die wäßrigen, gelb- bis braungefärbten Lösungen mit A-Kohle oder Bleicherde zu klären.

Wird in wäßriger Lösung mit konz. Ammoniak cyclisiert, fallen die schwerlöslichen roten Dihydro-pyrazine sofort aus. Zur Dehydrierung müssen sie abgetrennt werden. Es ist besser, in heißer alkoholisch-ammoniakalischer Lösung zu arbeiten und zur Oxydation so viel Perhydrol zuzusetzen, bis eine klare, kräftig gelbgefärbte Lösung entsteht, aus der nach dem Abkühlen und Einengen die Pyrazine ausfallen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Dioxan werden sie in grünstichig-gelben Nadeln oder Platten rein erhalten.

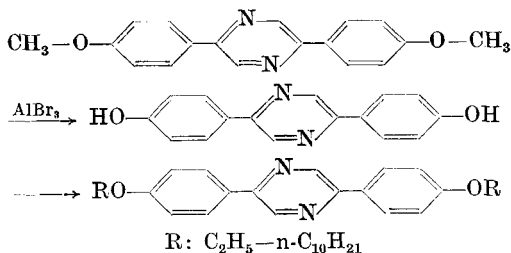
Die entsprechende alkoholisch-ammoniakalische Behandlung der Bromketone führt nach eintägigem Stehen und anschließender Oxydation mit Perhydrol unter Einsparung von zwei Reaktionsschritten zu den Pyrazinen. Die dabei erzielten Ausbeuten entsprechen zwar noch den über die Aminoketone erhaltenen. Doch fallen mit zunehmender Länge der Seitenketten die Rohprodukte viel stärker verunreinigt an.

Für den Aufbau der Reihe der Bis-(p-n-alkoxyphenyl)-pyrazine in der vorstehend beschriebenen Weise über die α -Aminoketone ist mit der Mög-

⁵⁾ FR. TUTIN, J. chem. Soc. (London) **97**, 2495 (1910).

⁶⁾ L. BIRKHOFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. **80**, 83 (1947).

lichkeit der Ätherspaltung bei der Hydrolyse der Phthalimidoverbindungen zu rechnen, so daß sich der Weg über die Urotropinaddukte von vornherein empfiehlt. Die Ausbeuten liegen jedoch schon ab Butyloxyglied sehr niedrig. Viel günstiger erweist sich deshalb die Darstellung, die von einem schon vorgebildeten Diphenyl-pyrazin ausgeht:



Das 2,5-Bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazin ist eine gut zugängliche Verbindung⁵⁾. Die Ätherspaltung mit AlBr_3 führt zum entsprechenden Dihydroxyderivat, das ausgehend vom p-Hydroxy-phenylacylbromid und seinen weiteren Umsetzungen nur in mäßigen Ausbeuten zu erhalten ist, dessen beiderseitige Verätherung über das gut getrocknete Di-K-Salz in zufriedenstellenden Umsetzungen erfolgt. Alle Glieder der Reihe lassen sich durch Umkristallisieren aus Dioxan gut reinigen und werden als grünstichig-gelbe Nadeln oder derbe Kristalle erhalten.

Schmelzverhalten der Pyrazine

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Kurvenzüge der Schmelz-, Umwandlungs- und Klärpunkte der beiden homologen Reihen. Sie entsprechen in ihrem Verlauf, wie zu erwarten war, den von homologen Reihen bisher bekannten Regelmäßigkeiten⁷⁾.

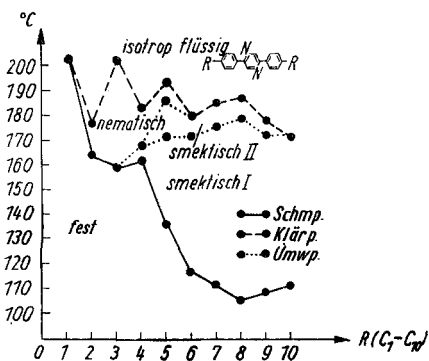


Abb. 1. Phasenumwandlungspunkte der 2,5-Bis-(p-n-alkylphenyl)-pyrazine

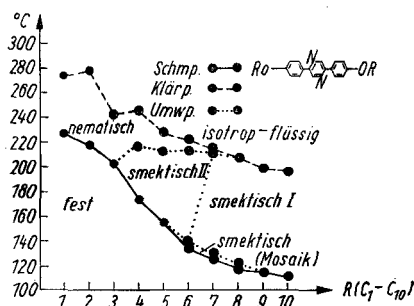


Abb. 2. Phasenumwandlungspunkte der 2,5-Bis-(p-n-alkoxyphenyl)-pyrazine

⁷⁾ W. KAST, Angew. Chem. 67, 592 (1955).

In der n-Alkylreihe erhöhen die beiden Methylgruppen den Schmelzpunkt gegenüber dem unsubstituierten Diphenyl-pyrazin leicht und sind als Flügelgruppen noch zu „kurz“: Eine kristallin-flüssige Phase fehlt. Sie ist auch monotrop durch Unterkühlung nicht nachzuweisen. Die Klärpunkte der folgenden Glieder, von denen das C₂- und C₃-Glieder nur eine nematische Phase besitzen, oszillieren in ausgeprägter Weise mit ganz leicht fallenden Tendenzen zu niedrigeren Temperaturen. Ihr Kurvenzug wird von der smektischen Phase, die ab Butylrest auftritt, sehr schnell erreicht und vom C₆-Glieder schon überdeckt. Die smektischen Phasen haben ab C₅-Glieder in geringem Abstand von der Klärpunktskurve und dieser nahezu parallel folgend Umwandlungspunkte. Die als smektisch I und II bezeichneten Bereiche zeigen deutlich Texturunterschiede. Smektisch I hat Schlieren-, smektisch II Fächertexturen⁸⁾. Das C₁₀-Glieder hat eine einzige smektische Phase mit Schlierentextur. Die Reihenfortsetzung würde ein sich weiter verengendes Zustandsgebiet mit smektischen Phasen erwarten lassen, so daß die Maximalausdehnung im kristallin-flüssigen Bereich dieser Reihe bereits beim Octylderivat mit ~80 °C erreicht ist.

Die Anfangsglieder der Ätherreihe schmelzen bis zu 60 °C höher als die vergleichbaren n-Alkylderivate (—O— als eine CH₂-Gruppe gewertet). Es traten nematische Phasen mit einer Klärpunktslage von maximal 280 °C auf. Der Verlauf des Kurvenzuges der Umwandlungspunkte smektisch → nematisch — er beginnt beim Butyloxy-Glieder — und der dazugehörige Übergang in die Klärpunkte ist durchaus der n-Alkylreihe vergleichbar. Dagegen sind die Umwandlungspunkte im smektischen Existenzgebiet charakteristisch verschieden. Zunächst findet man beim Butyloxy- und Pentyloxy-Glieder ein einheitliches Gebiet mit Fächertextur. Mit wachsender Flügelgruppe tritt für die folgenden drei Glieder nach dem Aufschmelzen eine sehr schmale Zone mit einer Mosaiktextur⁸⁾ auf, die sich in eine Schlierentextur umlagert, die dann ohne weitere Umwandlungserscheinungen bis zum Klärpunkt aufrechterhalten bleibt. Das Existenzgebiet der kristallin-flüssigen Phase für das Nonyloxy-Glieder ist wieder einheitlich und entspricht bei vergleichbarer Schmelzpunktslage, jedoch mit mehr als 20 °C größerer Ausdehnung, dem Verhalten des C₁₀-Glieder der n-Alkylreihe. Auch für die Ätherderivate wird die maximale Ausdehnung des kristallin-flüssigen Zustandsgebietes mit ~90 °C bei einem Glieder mit mittlerer Flügelgruppenlänge (n-Heptyloxyrest) gefunden.

Man darf beim Vergleich dieser beiden Reihen, die in allen Strukturelementen bis auf die Natur der Flügelgruppen übereinstimmen, den n-Alkoxy-

⁸⁾ Eingehende Untersuchungen zur Phasenzuordnung erfolgen am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale. Herrn Dr. DEMUS sind wir für Unterstützungen zu Dank verpflichtet.

resten die stärkere Wirkung zur Ausbildung der kristallin-flüssigen Eigenschaften zusprechen. Die niederen und mittleren Glieder dieser Reihe haben nicht nur beträchtlich höher liegende Klärpunkte, sondern besitzen auch breitere Existenzgebiete.

Werden nun diese 2,5-Diphenyl-pyrazine mit den beiden Reihen der von uns dargestellten 3-Hydroxy-2,5-diphenyl-pyrazine¹⁾ verglichen, so zeigt sich als zu erwartende Konsequenz der Assoziation der Molekeln in den letzteren zunächst die Verlagerung aller Fixpunkte in höhere Temperaturbereiche. Der Unterschied kann bei den Anfangsgliedern bis zu 100 °C betragen. Dabei kommt es dann noch zur Ausbildung von kristallin-flüssigen Phasen, deren Ausdehnungen im Durchschnitt größer sind als bei den hydroxyl-freien Pyrazinen. Man darf nach diesen Ergebnissen an Hydroxy-pyrazinen die Wechselbeziehungen von Assoziation und Ausbildung kristallin-flüssiger Phasen so interpretieren, daß die für beide Phänomene wirksamen Kräfte sich in ihrer räumlichen Orientierung weitgehend unterstützen. Das legt den Schluß zu weiteren Verallgemeinerungen und Vereinfachungen im Substitutionsgrad nahe und regt zu Synthesen von monoaryl-substituierten Hydroxy-diazinen und α -Pyridonen an, bei denen durch einen Assoziations-effekt Doppelmoleküle entstehen können, die dann den allgemeinen Strukturmerkmalen von Verbindungen mit kristallin-flüssigen Eigenschaften formal entsprechen. Darüber werden wir demnächst berichten.

Beschreibung der Versuche⁹⁾

2,5-Bis-(p-n-decylphenyl)-pyrazin (Tab. 1)

p-n-Decyl-acetophenon¹⁰⁾: Aus 100 g n-Decylbenzol, 48 g Acetylchlorid und 147 g $AlCl_3$ in 300 ml CS_2 . Es wird 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, dann nach 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend in üblicher Weise aufgearbeitet. Kp_4 174 bis 176 °C; Schmp. 37–39 °C. Ausbeute: 72 g (65% d. Th.).

p-n-Decyl-phenacylbromid: 50 g vorst. Keton werden in 400 ml Eisessig bei 50 °C mit 30,2 g Br_2 , gelöst in 30 ml Eisessig, schnell bromiert. Nach dem Abkühlen, wobei schon ein Teil auskristallisiert, wird in Eiswasser eingerührt. Das Rohprodukt, 56 g (86% d. Th.), wird abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält farblose Tafeln und Schuppen vom Schmp. 45–47 °C.

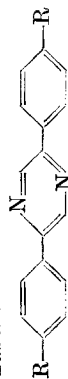
$C_{18}H_{27}BrO$ (339,33)	gef.: C 62,48; H 8,12;
	ber.: C 63,7; H 7,96.

ω -N-Phthalimido-p-n-decyl-acetophenon (Tab. 2): 18 g vorst. Bromketon und 11 g Phthalimid-K werden in 200 ml Dimethylformamid 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in 800 ml Wasser eingerührt. Das ausgefallene Öl kristallisiert über Nacht zu feinen Blättchen vom Schmp. 72

⁹⁾ Alle Schmp. korr.

¹⁰⁾ C. G. OBERBERGER, CH. FRAZIER, J. MANDELMAN u. H. F. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3326 (1953).

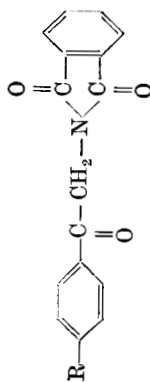
Tabelle 1



R	Schmp. °C	Umwsp. °C	Klärp. °C	Ausbeute *) %	Summenformel	gef.	Analyse	ber.
CH ₃	203—204	—	—	20	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ (260,65)	C 83,25; H 6,25; N 10,88	C 83,07; H 6,15; N 10,76	
C ₂ H ₅	163—164	—	176—177	18,8	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ (288,40)	C 82,26; H 6,9; N 9,49	C 83,3; H 6,94; N 9,72	
n-C ₃ H ₇	159—159,5	—	202—202,5	13,5	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ (316,45)	C 82,64; H 7,37; N 8,34	C 83,54; H 7,59; N 8,86	
n-C ₄ H ₉	161—162	167—168	182—183	14,0	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ (344,50)	C 83,13; H 8,05; N 8,31	C 83,72; H 8,14; N 8,14	
n-C ₅ H ₁₁	135—136	171—172	192—192,5	12,6	C ₂₆ H ₃₂ N ₂ (372,56)	C 83,97; H 8,70; N 7,64	C 83,8; H 8,6; N 7,52	
n-C ₆ H ₁₃	116—117	185—186	179—180	11,4	C ₂₈ H ₃₆ N ₂ (400,61)	C 83,27; H 6,77; N 7,12	C 84,00; H 9,00; N 7,00	
n-C ₇ H ₁₅	110—111	175—176	184—185	10,6	C ₃₀ H ₄₀ N ₂ (428,67)	C 83,62; H 9,36; N 6,78	C 84,11; H 9,34; N 6,30	
n-C ₈ H ₁₇	105—106	178—179	186—187	10,3	C ₃₂ H ₄₄ N ₂ (456,72)	C 84,19; H 9,61; N 6,73	C 84,21; H 9,64; N 6,14	
n-C ₉ H ₁₉	108—109	171—172	178—179	10,4	C ₃₄ H ₄₈ N ₂ (484,77)	C 84,64; H 9,97; N 6,12	C 84,3; H 9,8; N 5,9	
n-C ₁₀ H ₂₁	111—112	—	171—172	10,1	C ₃₆ H ₅₂ N ₂ (512,82)	C 84,64; H 10,56; N 5,71	C 84,1; H 10,3; N 5,45	
n-C ₁₁ H ₂₃	218—219	—	278—278,5	19,9	C ₃₈ H ₅₆ N ₂ O ₂ (540,87)	C 74,49; H 6,12; N 9,13	C 75,0; H 6,25; N 8,75	
n-C ₁₂ H ₂₅	201—202	—	242—243	14,9	C ₄₀ H ₆₀ N ₂ O ₂ (568,92)	C 74,8; H 7,17; N 8,67	C 75,86; H 6,89; N 8,04	
n-C ₁₃ H ₂₇	172—173	217—218	245—246	7,8	C ₄₂ H ₇₄ N ₂ O ₂ (605,07)	C 76,09; H 7,50; N 7,59	C 76,59; H 7,45; N 7,45	
n-C ₁₄ H ₂₉	154—155	210—211	225—225,5	4,9	C ₄₄ H ₈₈ N ₂ O ₂ (641,22)	C 77,25; H 7,96; N 7,10	C 77,23; H 7,92; N 6,93	
n-C ₁₅ H ₃₁	132—133	140—140,5	220—221	2,6	C ₄₆ H ₁₀₂ N ₂ O ₂ (677,37)	C 77,40; H 8,46; N 6,31	C 77,78; H 8,34; N 6,48	
n-C ₁₆ H ₃₃ O	126—127	213—214	212—213	(31)	C ₄₈ H ₁₁₆ N ₂ O ₂ (713,52)	C 78,73; H 8,98; N 6,55	C 78,26; H 8,70; N 6,09	
n-C ₁₇ H ₃₅ O	117—118	211—212	207—208	3,1	C ₅₀ H ₁₃₀ N ₂ O ₂ (749,67)	C 78,81; H 9,11; N 6,63	C 78,70; H 9,01; N 5,74	
n-C ₁₈ H ₃₇ O	115—115,5	—	199—199,5	1,05	C ₅₂ H ₁₄₄ N ₂ O ₂ (785,82)	C 77,68; H 9,26; N 5,59	C 79,07; H 9,30; N 5,43	
n-C ₁₉ H ₃₉ O	110—110,5	—	196—197	(31)	C ₅₄ H ₁₅₈ N ₂ O ₂ (821,97)	C 78,73; H 8,88; N 5,43	C 79,48; H 9,51; N 5,14	

*) Bezogen auf Halogenketon; () bezogen auf 2,6-Bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazin

Tabelle 2

 ω -N-Phthalimido-acetophenone

R	Schmp. °C	Ausbeute %	Summenformel	gef.	Analyse	ber.
n-C ₅ H ₁₁	126—127	68,0	C ₂₁ H ₂₁ NO ₃ (335,41)	C 75,43; H 6,52; N 4,46	C 75,22; H 6,27; N 4,16	H 6,27; N 4,16
n-C ₆ H ₁₃	90—91	58,5	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃ (349,43)	C 75,36; H 6,77; N 4,44	C 75,64; H 6,59; N 4,01	H 6,59; N 4,01
n-C ₈ H ₁₇	89—90	58,1	C ₂₄ H ₂₇ NO ₃ (377,49)	C 76,76; H 7,15; N 2,91	C 76,39; H 7,16; N 3,71	H 7,16; N 3,71
n-C ₁₀ H ₂₁	81—82	67,3	C ₂₆ H ₃₁ NO ₃ (405,54)	C 77,17; H 7,95; N 4,05	C 77,03; H 7,65; N 3,95	H 7,65; N 3,95

bis 75 °C durch. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Nadeln vom Schmp. 81—82 °C. Ausbeute: 14,5 g (67% d. Th.).

ω-Amino-p-n-decyl-acetophenon-hydrochlorid: 10,5 g vorst. Verbindung und 1,45 g KOH werden in 150 ml Äthanol 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und mit konz. HCl die Phthalamidsäure abgeschieden. Das Rohprodukt (Schmp. ~120 °C) wird in 300 ml Eisessig gelöst, in der Wärme werden 100 ml 20proz. HCl zugegeben. Im Ölbad wird bei 190 °C 4 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von geringen Harzteilen abfiltriert und zur Kristallisation über Nacht stehengelassen. Es kristallisieren 3,8 bis 4 g (Gemisch aus Aminoketon und Phthalsäure). Zur Reinigung wird mit warmem Chloroform behandelt, vom Rückstand abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das zurückbleibende Aminoketon-hydrochlorid wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Man erhält 2,5 g (31% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 178—181 °C.

$C_{18}H_{29}NO \cdot HCl$ (311,90) gef.: C 69,43; H 9,79; N 5,10;
ber.: C 69,5; H 9,65; N 4,56.

a) 9 g vorst. Bromketon werden in 300 ml heißem Äthanol gelöst und mit 30 ml konz. Ammoniak zersetzt. Nach eintägigem Stehen wird bis zur Lösung des rohen Niederschlages erhitzt und mit so viel H_2O_2 (30proz.) oxydiert, bis eine klare gelbe Lösung entsteht. Diese wird nach einem Tag stark eingeeengt, der braungelbe Niederschlag, 0,69 g (10,1% d. Th.), wird abgesaugt und mehrmals aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält kräftige, grünstichig-gelbe Kristalle vom Schmp. 111—112 °C; Klärp. 171—172 °C.

b) 5 g vorst. Aminoketon-hydrochlorid werden in 200 ml Alkohol wie oben beschrieben behandelt. Man erhält 1,1 g (27% d. Th.) Rohpyrazin, das durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Grünstichig-gelbe Kristalle vom Schmp. 111—112 °C; Klärp. 171 bis 172 °C.

2,5-Bis-(p-n-butyloxyphenyl)-pyrazin (Tab. 1)

1. n-Butyl-phenyl-äther: 165 g trockenes K-Phenolat werden mit 180 g n-Butylbromid in 300 ml absol. Alkohol 4 Stunden am Rückfluß erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 93 g (50% d. Th.) vom Kp_2 55—57 °C.

p-n-Butyloxy-acetophenon: Aus 93 g vorst. Äther, 85 g Acetanhydrid und 6,5 g waserfreiem $ZnCl_2$ nach PROFFT¹¹). Ausbeute: 78 g (66% d. Th.) vom Kp_2 133—135 °C; Schmp. 16—17 °C.

p-n-Butyloxy-phenacylbromid: 78 g vorst. Keton werden in 400 ml Eisessig schnell mit 65 g Brom, gelöst in 50 ml Eisessig, versetzt. Beim Farbumschlag nach gelb wird sofort in Eiswasser eingerührt. Das schwach braungefärbte Öl wird mit Wasser, dann mit kalter Sodalösung gewaschen, wobei es fast farblos wird. Ausbeute an Rohprodukt: 100 g (91% d. Th.).

ω-Amino-p-n-butyloxy-acetophenon-hydrochlorid: Zur Lösung von 100 g vorst. Verbindung in Chloroform werden 55 g Urotropin unter Rühren zugegeben. Nach 5 Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und zur Abtrennung von Harzteilen mit kaltem Chloroform gewaschen. Ausbeute: 150 g. Die Zerlegung des Urotropinkomplexes erfolgt mit einem Gemisch aus 1200 ml Methanol und 150 ml konz. HCl bei 40 °C und 12-stündigem Rühren. Danach wird im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit sehr wenig heißem Wasser aufgenommen. Die wäßrige Lösung wird mit A-Kohle geklärt. Nach dem Abfiltrieren wird eine Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Man erhält

¹¹) E. PROFFT, Chem. Techn. 4, 241 (1952).

17–23 g (20–25% d. Th.) farbloses, noch etwas NH_4Cl -haltiges Aminoketon-hydrochlorid.

22 g vorst. Aminoketon werden in Wasser gelöst und mit überschüssigem konz. Ammoniak versetzt. Das sofort abgeschiedene rotbraune Dihydropyrazin wird abgesaugt, in heißem Alkohol gelöst und mit Perhydrol (30proz.) bis zum Farbumschlag nach gelb versetzt. Man läßt über Nacht im Eisschrank stehen und saugt das gelbe Reaktionsprodukt ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 5,2 g (18,1% d. Th.) gelbes Pyrazin vom Schmp. 172–173°C; Klärp. 245–246°C.

2. a) 2 g Diazoketon vom Schmp. 45–47°C, bereitet aus p-n-Butyloxy-benzoesäure¹²), werden in 50 ml Eisessig mit 0,2 g PdO bei Normaldruck bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme (600 ml; ~6–8 Stunden) hydriert⁶). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird mit HCl-gesättigtem Äther das Aminoketon-hydrochlorid ausgefällt und wie vorst. beschrieben in das Pyrazin übergeführt. Ausbeute: wenige mg.

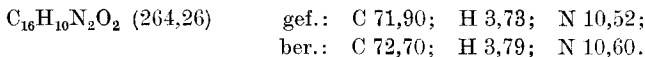
b) 2 g vorst. Diazoketon werden mit 0,2 g PdO in 50 ml Essigester unter Zugabe von 1 ml 2 n NaOH bei Zimmertemperatur unter Normaldruck bis zur Beendigung der H_2 -Aufnahme hydriert (~600 ml H_2 ; ~25–30 Stunden⁶). Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird das Pyrazin mit heißem Dioxan extrahiert. Ausbeute: 70 mg (4,1% d. Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 172–173°C; Klärp. 245–246°C.

2,5-Bis-(p-n-decyloxyphenyl)-pyrazin (Tab. 1)

2,5-Bis-(p-hydroxyphenyl)-pyrazin:

a) 2,5 g 2,5-Bis-(p-methoxyphenyl)-pyrazin werden in 150 ml thiophenfreiem Benzol mit 14 g AlBr_3 4 Stunden im Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit konz. HCl zersetzt, die benzolische Schicht abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals ausgeäthert. Die organischen Extrakte werden vereinigt und mehrmals mit 2 n NaOH ausgezogen. Der alkalische Auszug wird mit konz. HCl versetzt. Der rotgelbe Niederschlag wird zur Entfernung von Harzen mit wenig heißem Alkohol digeriert, der verbliebene Rückstand aus sehr wenig Dimethylformamid umkristallisiert. Man erhält 1,25 g (55% d. Th.) gelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. ~320°C (u. Zers.).

b) 7,5 g p-Hydroxy-acetophenon werden in Eisessig bromiert. Ausbeute: 4 g (34,6% d. Th.) Rohprodukt. Dieses wird in 50 ml heißem Alkohol mit konz. Ammoniak umgesetzt. Die ausgefallene Dihydrobase wird abgesaugt, in heißem Alkohol mit Perhydrol (30proz.) wie oben beschrieben zum Pyrazin oxydiert. Das in üblicher Weise erhaltene Rohprodukt wird durch mehrmaliges Ausfällen aus seiner alkalischen Lösung mit konz. HCl vorgereinigt, dann aus wenig Dimethylformamid umkristallisiert. Ausbeute: 50–100 mg (1,9–3,8% d. Th.) vom Schmp. ~320°C (u. Zers.).



3 g gut getrocknetes Di-Kaliumsalz vorst. Verbindung werden mit 10 g n-Decylbromid in 50 ml absol. Äthanol 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen, dann zweimal aus Dioxan umkristallisiert. Man erhält 0,8 g (31% d. Th.) gelbes Pyrazin vom Schmp. 110–111°C; Klärp. 196 bis 197°C.

¹²) H. SCHUBERT, G. GIESEMANN, P. STEFFEN u. J. BLEICHERT, J. prakt. Chem. (4) 18, 192 (1962).

Halle/Saale, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1967.