

pH-KONTROLLIERTE PHOTOCHEMIE VON MERCAPTOLUMAZINEN

ARMIN HECKEL UND WOLFGANG PFLEIDERER**

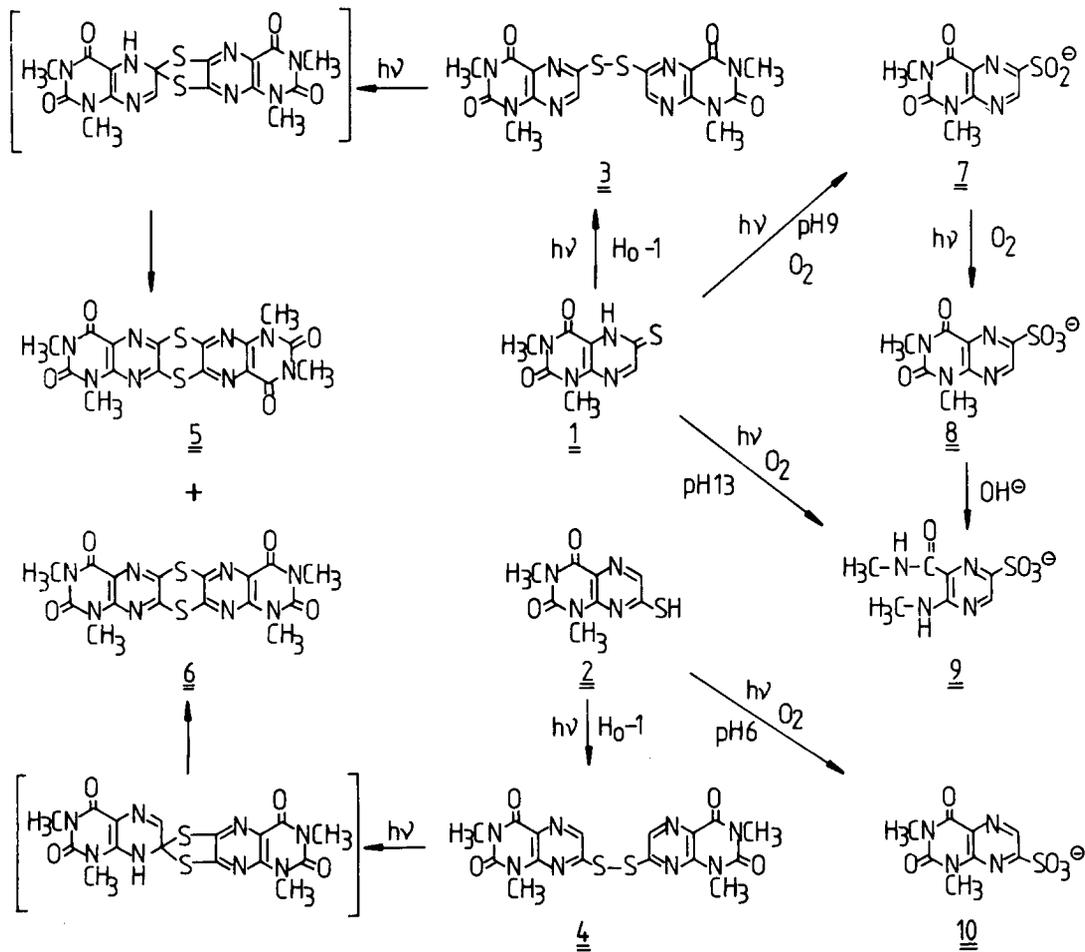
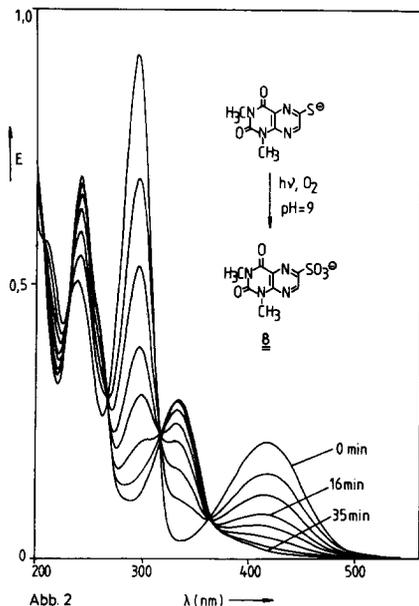
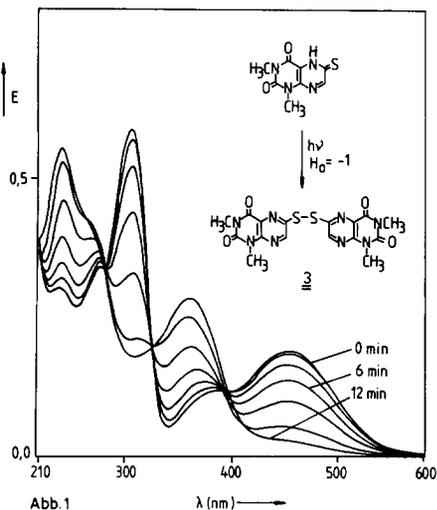
Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz/West Germany

6-Mercapto-(1) and 7-mercapto-1,3-dimethylumazine (2) undergo photooxidations to different reaction products depending on the present molecular form in the excited state leading to disulfides, sulfinic and sulfonic acids.

Über die Photochemie von N-Heterocyclen mit Thiolactim bzw. Thiolactam-Struktur oder von Thioamiden selbst wurde bisher wenig berichtet [1]. Wir untersuchten nun diesen Strukturtyp anhand des 6-Mercapto-(1) und 7-Mercapto-1,3-dimethylumazins (2) und stellten fest, daß die Produktverteilung stark vom pH-Wert der verwendeten Pufferlösung abhängt. Als entscheidend für das Verständnis der Photochemie erwies sich die Kenntnis der pK_a^{**} -Werte, also der pK_a -Werte im angeregten Zustand, die mit Hilfe des Förster-Cyclus aus den langwelligen Absorptionsbanden der Anionen und der Neutralmoleküle und den pK_a -Werten ermittelt wurden [2]. Für 1 ($pK_a = 3.58$) betrug der pK_a^{**} 7.4 und für 2 ($pK_a = 1.67$) 4.2, d.h. beide Moleküle sind im angeregten Zustand schwächere Säuren als im Grundzustand.

Beim Belichten einer $4 \times 10^{-5} M$ -Lösung von 1 im Bereich zwischen $H_0 = -1$ und $pH=1$ mit polychromatischem Licht ($\lambda > 310$ nm) (Abb. 1) verschwindet das Ausgangsprodukt rasch und es entsteht mit einer Halbwertszeit von 8 min eine neue Verbindung, deren spektroskopische Daten und chromatographisches Verhalten mit denen von 6,6'-Di-(1,3-dimethylumaziny1)-disulfid (3) übereinstimmen 3 kann chemisch durch Oxidation von 1 in wässriger Lösung mit Wasserstoffperoxid erhalten werden.

Das 7-Mercapto-1,3-dimethylumazin (2), das im Grundzustand als Thiolactim



vorliegt, reagiert unter den gleichen Bedingungen analog, und es entsteht aus dem angeregten Neutralkmolekül das 7,7'-Di-(1,3-dimethylumazinyl)-disulfid (4).

Die Disulfide 3 und 4 sind ebenfalls nicht photostabil und verändern sich bei längerer Belichtung unter gleichen Bedingungen weiter, wobei neben wenig Nebenprodukten durch Homolyse der S-S-Bindung zwei stark fluoreszierende Verbindungen entstehen, die als Dithiin-Derivate 5 und 6 identifiziert werden konnten. Dabei ist es gleichgültig, ob von der in 6-Stellung oder von der in 7-Stellung substituierten Verbindungsreihe ausgegangen wurde. Die erstaunliche Isomerisierung läßt sich erklären, wenn man Spiroverbindungen [3] als Zwischenprodukte annimmt, die je nach Öffnung einer der beiden C-S-Bindungen zu 5 oder 6 führt. Auf unabhängigem Wege konnten diese beiden Verbindungen durch Umsetzung des 6,7-Dichlor-1,3-dimethylumazins mit Thioharnstoff in DMF erhalten werden.

Einen andersartigen Reaktionsverlauf nimmt die Photochemie der Anionen von 1 und 2. Unter aeroben Bedingungen geht 1 in Pufferlösung von pH 9, bei dem das Anion im Grund- und im angeregten Zustand vorliegt, bei Belichtung (Abb. 2) mit einer Halbwertszeit von 12 min in die 1,3-Dimethylumazin-6-sulfonsäure (8) über. Bei anaerober Reaktionsführung konnte keine spektrale Veränderung durch Licht festgestellt werden. 8 konnte auch chemisch durch Oxidation von 1 mit Kaliumpermanganat in Wasser synthetisiert und durch Analyse charakterisiert werden.

Da die Photooxidation zur Sulfonsäure den Einbau von drei Sauerstoffatomen umfaßt war klar, daß es sich hier um einen mehrstufigen Prozess handeln muß. Wir suchten daher nach Zwischenprodukten und stellten fest, daß nach etwa 10 min Belichtungszeit in der Lösung chromatographisch ein Hauptprodukt nachgewiesen werden kann, das erst nach weiteren 20 min Belichtung zur 1,3-Dimethylumazin-6-sulfonsäure (8) oxidiert wird. Bei dem Zwischenprodukt handelt es sich eindeutig um die 1,3-Dimethylumazin-6-sulfinsäure (7), die auch chemisch aus 1 durch Oxidation mit aktivem Mangandioxid [4] in schwach alkalischer Lösung [5] dargestellt werden konnte. Ihre Struktur wurde durch Umsetzung mit Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton zum 1,3-Dimethyl-6-methylsulfonyllumazin belegt, das ebenso durch Methylierung von 1 und anschlies-

sender Oxidation mit m-Chlorperbenzoesäure erhalten werden konnte.

Die Untersuchungen mit 7-Mercapto-1,3-dimethylumazin (2) wurden analog durchgeführt. Da der pK_a dieser Verbindung niedriger als der von 1 ist, konnte die Sulfonsäure 10 bereits schon bei pH=6 oder 7 photochemisch erhalten werden. Um nun weiter zu zeigen, daß der pK_a für die unterschiedlichen Reaktionswege entscheidend ist, wurde 1 bei pH=5 bestrahlt, wo es im Grundzustand zu über 95 % als Anion, im angeregten Zustand aber überwiegend als Neutalmolekül vorliegt. Hauptprodukt der Belichtung war das Disulfid 3. Analoge Experimente mit 2 ($pK_a = 1.67$; $pK_a = 4.2$) führten bei pH 3 zu entsprechenden Ergebnissen.

Die Produkte der Belichtung von 1 und 2 bei pH=13 unterscheiden sich dagegen beträchtlich. Sie entstehen in Dunkelreaktionen aus den photochemisch gebildeten Sulfonsäuren durch nucleophilen Angriff des Hydroxylanions. Wird 1 in 0.1 N KOH belichtet, so findet man nach 30 min das Pyrazin-Derivat 9, das aus der zuerst gebildeten Sulfonsäure 8 durch Angriff von OH^- in 2-Stellung und anschließender Decarboxylierung der Carbamidsäure entsteht. Vergleichsuntersuchungen mit 8 in 0.1 N KOH zeigen, daß diese Ringöffnungsreaktion analog früheren Beobachtungen [6] schnell und quantitativ und ohne Licht verläuft. Die Belichtung von 2 in 0.1 N KOH dagegen ergibt 1,3-Dimethyl-7-hydroxylumazin, das aus der entsprechenden Sulfonsäure 10 gebildet wird. Durch Verwendung von konz. Ammoniak an Stelle von Lauge erhält man erwartungsgemäß 7-Amino-1,3-dimethylumazin.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Stipendiums.

L I T E R A T U R

- 1) P. DE MAYO, K.L. SYDNES, G. WENSKA, J.Org.Chem. **45**, 1549 (1980); G.O. SCHENCK, H. WIRTH, Naturwissenschaften **40**, 141 (1953).
- 2) J.F. IRELAND, P.A.H. WYATT, Adv.Phys.Org.Chem. **12**, 131 (1976).
- 3) I. DALGAARD, S.-O. LAWESSON, Acta Chem.Scand. **B 28**, 1077 (1974).
- 4) J. ATTENBURROW et al., J.Chem.Soc. **1952**, 1094.
- 5) A. GINER-SOROLLA et al., J.Org.Chem. **36**, 1228 (1971).
- 6) K. KOBAYASHI, W. PFLEIDERER, Chem.Ber. **109**, 3194 (1976).

(Received in Germany 22 December 1980)