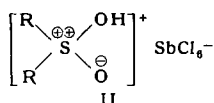
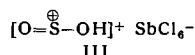


schon unter Zersetzungsdrücken zwischen 300 Torr und mehr als Atmosphärendruck ab. Aus der Wärmetönung dieser Zerfallsreaktion von nur 5–6 kcal/Mol folgt, daß die Bildung der H-Brückenaddukte zur Stabilisierung der Salze erforderlich ist.

2.) Sulfone bilden mit  $\text{SbCl}_5$  Addukte, die mit HCl in „Sulfoniumium<sup>10</sup>)-hexachlorantimonate“ (II) übergehen. Diese zeigen in flüssigem  $\text{SO}_2$  die erwartete Leitfähigkeit.



3.) In flüssigem Schwefeldioxyd leitet weder eine Lösung von  $\text{SbCl}_5$  noch eine solche von HCl allein nennenswert den elektrischen Strom. Löst man aber gleichzeitig HCl und  $\text{SbCl}_5$ , so steigt die Leitfähigkeit stark an, was für die Bildung des Salzes III in Lösung spricht. Versuche zur Isolierung von III als Eindampf-



rückstand scheiterten, weil alles HCl vor dem überschüssigen  $\text{SO}_2$  abdestilliert. In Lösung scheint dagegen das Bildungsgleichgewicht zugunsten des Salzes verschoben zu sein. Denn 1. wird die Leitfähigkeit durch überschüssiges HCl nicht mehr viel gesteigert, 2. sind die  $\lambda$ -Werte mit denen anderer Salze vergleichbar und 3. ordnen sie sich gegen  $\sqrt{c}$  auf einer Geraden an.

Eingegangen am 19. September 1956 [Z 399]

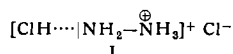
## Über Hydrazinium(2+)-Salze<sup>11, 12)</sup>

Von Prof. Dr. F. KLAGES und Dr. HANS WOLFF<sup>13)</sup>

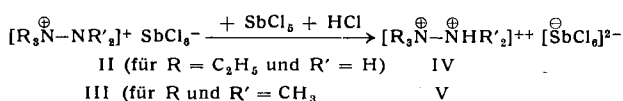
Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Die Frage der Existenzfähigkeit von Hydrazinium(2+)-Salzen ist im Hinblick auf die „adjacent charge rule“<sup>14)</sup> von Interesse, denn in Anlehnung an diese Regel sollten auch mesomeriefreie Molekeln mit gleichnamig geladenen Nachbaratomen, wie z. B. das  $\text{H}_3\text{N}^+\text{-NH}_3^+$ -Ion, energiereich und damit relativ unbeständig sein.

Um die Möglichkeit der Vortäuschung eines Hydrazinium(2+)-Salzes durch eine H-Brücken-Verbindung, wie sie etwa beim



Hydrazin-dihydrochlorid im Sinne von I gegeben ist, streng auszuschließen, wurde die Darstellung der Hexachloroantimonate IV und V in Analogie zu der der nicht-tertiären Oxonium-Salze<sup>15)</sup> im Sinne der folgenden Gleichung in Angriff genommen:



Die noch intakte Hydrazin-Struktur wurde für IV durch Regeneration von II bestätigt. Beide Salze erwiesen sich bis zu ihrem Fp (189 °C für IV; 258 °C für V) als beständig. In kristallisiertem Zustand ist also keine besondere Labilität der N–N-Bindung zu erkennen.

Trotz dieser Befähigung des Hydrazin-Systems zur Bildung von Dionium-Salzen scheiterten Versuche, das II entsprechende Chlorid mit Dimethylsulfat am nicht geladenen N-Atom zu methylieren, weil bei etwa 150 °C Zersetzung eintritt. Die Reaktionsprodukte deuten darauf hin, daß zwar zunächst Methylierung zum Hydrazinium(2+)-Salz erfolgt, daß dieses aber sofort zerfällt. Danach ist die N–N-Bindung in Lösung merklich unbeständiger als in den festen Salzen und als die ungeladene N–N-Bindung der freien Hydrazin-Basen<sup>16)</sup> (Zersetzungsbeginn oberhalb 200–250 °C).

In dem aus Tetramethylhydrazin<sup>17)</sup> und  $\text{CH}_3\text{J}$  zugänglichen Pentamethylhydrazinium(1+)-jodid und den aus diesem gewonnenen Salzen III und V ist der bisher höchste Alkylierungsgrad des

Hydrazins erreicht. Versuche, V mit Diazomethan zum Hexamethylhydrazinium(2+)-Salz mit dem höchstmöglichen Alkylierungsgrad zu methylieren, scheiterten bisher.

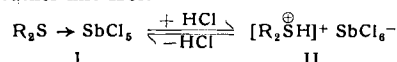
Eingegangen am 19. September 1956 [Z 400]

## Über nicht-tertiäre Sulfonium-Salze<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. F. KLAGES und A. GLEISSNER<sup>2)</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität München

Im Gegensatz zum Sauerstoff zeigt der zweiwertige Schwefel bei einer merklich größeren Beständigkeit der trialkylierten Onium-Salze eine nur sehr geringe Tendenz, mit Säuren unter Bildung nicht-tertiärer Onium-Salze zu reagieren. Die Darstellung der zunächst untersuchten Dialkyl- und Diaryl-sulfonium-hexachloroantimonate geschieht in Analogie zu der der entsprechenden Oxonium-Salze<sup>3)</sup> entweder durch Umsetzen der  $\text{SbCl}_5$ -Addukte (I) der Thioäther mit HCl:



oder (besser) unter Umgehung der Stufe der  $\text{SbCl}_5$ -Addukt durch gleichzeitige Einwirkung von  $\text{SbCl}_5$  und HCl auf die Thioäther.

Die Dialkylsulfonium-Salze rauchen an der Luft und zersetzen sich mit Wasser unmeßbar rasch unter Rückbildung der Thioäther. Ihre Zersetzungsdrücke liegen mit 0 °-Werten > 100 Torr wesentlich höher als die der Dialkyl-oxonium-Salze. Die Salznatur konnte durch Leitfähigkeitsmessung in flüssigem  $\text{SO}_2$  bestätigt werden. Ein weiterer Strukturbeweis ist in der Methylierbarkeit des Dimethyl- zum Trimethylsulfoniumsalz mittels Diazomethans zu erblicken. Eingegangen am 19. September 1956 [Z 401]

## Zur Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoff-Chemie

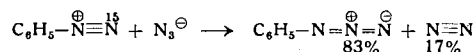
Von Prof. Dr. R. HUISGEN und Dr. I. UGI

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

In der Hoffnung, zu einem Aluminium-chelat des Aryl-pentazols zu gelangen, ließen wir das kovalente Aluminiumazid<sup>4)</sup> auf o-Chinon-diazide in abs. Tetrahydrofuran bei –40 °C einwirken. Wenngleich als isolierbares Produkt nur das o-Oxy-aryl-azid auftrat, war auffallend, daß der Diazo-Stickstoff deutlich in zwei Stufen sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit freigesetzt wurde.

Das gleiche Phänomen wurde auch beim Umsatz des Benzoldiazonium-chlorids mit Lithiumazid in Methanol beobachtet. Ein System von Parallelreaktionen führte zu dem letztlich in 98,5 % Ausbeute entstehenden Phenyl-azid. In Methanol bei –51,5 °C wurden 75 % des Diazonium-Stickstoffs in einer Reaktion erster Ordnung mit Halbwertszeit von 4,2 min freigesetzt. Erst bei wesentlich höherer Temperatur folgten die restlichen 25 % Stickstoff; bei –0,8 °C wies die volumetrische Verfolgung wieder auf eine Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von 13,7 min. Die Unabhängigkeit der RG-Konstanten von der Konzentration und vom Lithiumazid-Überschuß zeigte, daß die Vereinigung des Benzol-diazonium-Ions mit dem Azid-Anion in einer unmeßbar raschen, vorgelagerten Stufe geschehen muß; schon nach wenigen sec bei –50 °C war das Kupplungsvermögen gegenüber  $\beta$ -Naphthol erloschen.

Das Ausmaß der beiden Reaktionswege, die sich in der „primären“ und „sekundären“ Stickstoff-Entwicklung zu erkennen geben, erwies sich als lösungsmittelabhängig. Gegenüber 75 : 25 % in Methanol und 74 : 26 % in Methylglykol ergab die graphische Approximation eines in Wasser bei 0 ° ausgeführten Versuchs ein Verhältnis von 65 : 35 % für erste und zweite Reaktion. Dieses Verhältnis zeigt eine klare Beziehung zu den schönen Versuchen von K. Clusius und H. Hürzeler<sup>5)</sup> mit <sup>15</sup>N-Markierung, von denen einer angeführt sei. (Die Prozentzahlen kennzeichnen den Weg der Markierung):



Als Hauptweg wurde von diesen Autoren der Zerfall des intermediären Benzol-diazo-azids erkannt. Von der Nebenreaktion, die zum Auftreten des <sup>15</sup>N im molekularen Stickstoff führte, konnte lediglich ausgesagt werden, daß sie nicht dem Sandmeyer-Typ entspricht.

<sup>1)</sup> 9. Mittell. über Oxonium-Salze; 8. Mittell. vorstehend.

<sup>2)</sup> A. Gleissner, Diplomarbeit München 1956.

<sup>3)</sup> F. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

<sup>4)</sup> E. Wiberg u. H. Michaud, Z. Naturforsch. 9b, 495 [1954].

<sup>5)</sup> Helv. chim. Acta 37, 798 [1954].

<sup>10)</sup> Statt des schon für andere Zwecke gebräuchlichen Ausdrucks „Sulfoniumium“ im Sinne der Nomenklaturvorschläge von H. Reiny, ebenda.

<sup>11)</sup> 8. Mittell. über Onium-Salze; 7. Mittell. vorstehend.

<sup>12)</sup> Bezügl. Nomenklatur vgl. H. Remy, diese Ztschr. 68, 613 [1956].

<sup>13)</sup> H. Wolf, Dissert. München 1956.

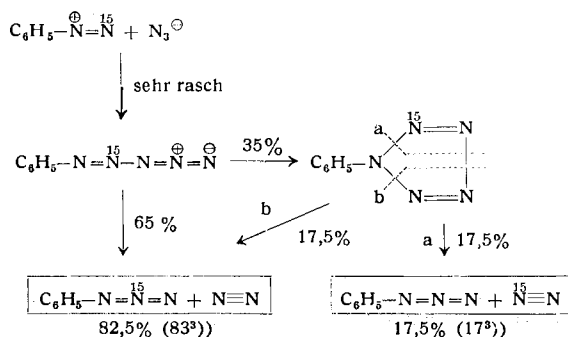
<sup>14)</sup> L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, New York, S. 199f.

<sup>15)</sup> Vgl. F. Klages u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 592, 81 [1955].

<sup>16)</sup> O. Westphal, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 765 [1941].

<sup>17)</sup> J. B. Class, J. G. Aston u. T. S. Oakwood, J. Amer. chem. Soc. 75, 2937 [1953].

Die Kombination mit unseren kinetischen Befunden erlaubt, das Phenyl-pentazol als Zwischenstufe zu postulieren, deren Zerfall in der „sekundären“ Stickstoff-Entwicklung gemessen wird.

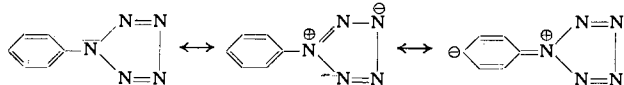


Das Benzol-diazo-azid tritt in zwei unimolekulare Simultanreaktionen ein, deren RG-Konstanten sich wie 65:35 (in Wasser) verhalten. In der Hauptreaktion (in Methanol bei  $-50^{\circ}\text{C}$  meßbar) bricht die Stickstoff-Molekel aus dem „offenen Ende“ des Benzol-diazo-azids heraus. Zu 35% würde der Weg zum Phenylpentazol beschritten. Die Identität der Ringpositionen 2 und 5 hat zur Folge, daß beim anschließenden Zerfall in Phenyl-azid und  $\text{N}_2$  markierter und nichtmarkierter molekularer Stickstoff zu gleichen Teilen freigesetzt werden.

Diese Koinzidenz der kinetischen Daten mit denen des Isotopenversuchs ließ uns eine Wiederholung des  $^{15}\text{N}$ -Markierungsversuchs mit Isotopenanalyse des getrennt aufgefangenen Primär- und Sekundär-Stickstoffs wünschenswert erscheinen. Dieser Versuch, in Zusammenarbeit mit K. Clusius und M. Vecchi ausgeführt, gab ein positives Resultat.

Nur vermutet und nicht bewiesen ist die Lokalisierung der Reaktionsverzweigung beim Benzol-diazo-azid, also die Bildung des Phenyl-pentazols durch Ringschluß der offenen Kette. Eine Alternative würde die unmittelbare Vereinigung des Benzol-diazonium-Ions mit dem Azid-Anion in einem Vierzentrenprozeß innerhalb eines orientierten Ionenpaares bieten.

Bei Variation des Aryl-Restes nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Aryl-pentazole mit elektronenliefernder Substitution im Benzolkern ab, während sie mit elektronenanziehenden Substituenten ansteigt. Diese Daten befinden sich im Einklang mit einer Konkurrenz um das freie Elektronenpaar am dreibindigen Stickstoff. Dieses Elektronenpaar vermittelt die cyclische Konjugation im aromatischen Pentazol-System, wird aber daneben auch vom Phenyl-Rest in der Anilin-Mesomerie beansprucht. Die Einschränkung dieser die Pentazol-Mesomerie störenden Konkurrenz durch Übergang etwa zum p-Äthoxy- oder p-Dimethylamino-phenyl-Rest äußert sich in zunehmender thermischer Stabilität.



Der Zerfall in Phenyl-azid und Stickstoff ist durchaus kein Argument gegen den aromatischen Charakter des lange gesuchten<sup>3)</sup> Pentazols; der Übergangszustand profitiert bereits von dem energetisch günstigen Bindungszustand der Spaltstücke. Außerdem bietet schon die Tetrazol-Chemie interessante Analogien<sup>4)</sup>. Messungen bei vier Temperaturen ergaben die Arrhenius-Konstanten für den Zerfall des Phenyl-pentazols in Methanol:  $E_A = 21,3$  kcal und  $\log A = 14,0$ ; der Zerfall wird nicht durch Säure katalysiert.

Eingegangen am 23. Oktober 1956 [Z 403]

<sup>3)</sup> Siehe z. B. A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2056 [1903]; Th. Curtius, A. Darapsky u. E. Müller, ebenda 48, 1614 [1915].

<sup>4)</sup> A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 298, 7 [1897]; W. Lossen u. F. Statius, ebenda 298, 91 [1897]; E. Oliveri-Mandala, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5] 19, 1, 229 [1910]; G. Heller, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 114 [1907]; R. Stollé u. F. Henke-Stark, J. prakt. Chem. 124, 261, 287, 290 [1930].

## Stickstofflost-Analoge der Purin-Reihe

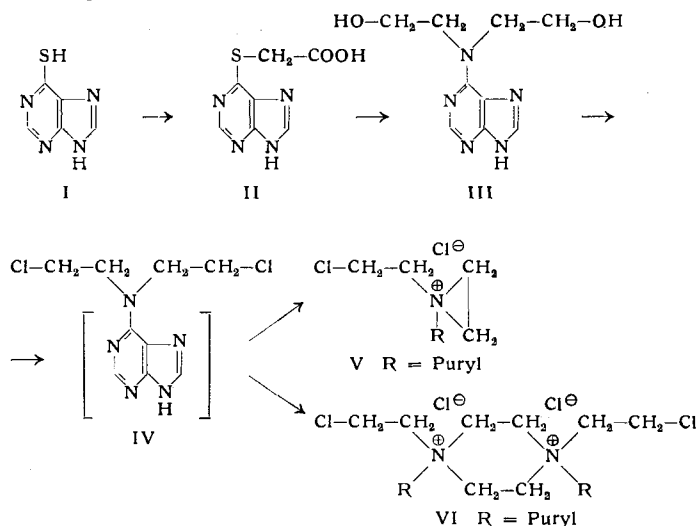
Von Dr. G. HUBER

Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof

Die ausgeprägte cytostatische Wirkung einer Reihe von Abwandlungsprodukten natürlicher Purine ließ eine chemische Kombination von Purin und Stickstofflost interessant erscheinen.

Durch Umsetzung von 6-Mercaptopurin<sup>1)</sup> (I) mit Chloressigsäure/NaOH wird mit guter Ausbeute 6-Carboxymethyl-mercaptopurin (II;  $R_f = 0,51$ , 60% Propanol) gewonnen. Äthylester (Monohydrat): Fp  $127-128^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0,68$ , Butanol wassergesätt. Hydrazid: Fp  $217-218^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0,58$ , 60% Propanol.

6-Carboxymethyl-mercaptopurin reagiert ähnlich wie 6-Methyl-mercaptopurin<sup>1)</sup> mit Aminen unter Bildung von N<sup>6</sup>-alkylierten Adenin-Derivaten. So entsteht durch Umsetzung mit Anilin 6-Anilinpurin<sup>1)</sup>, mit Piperidin 6-Piperidino(-1)-purin (Fp  $272$  bis  $273^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0,88$ , 60% Propanol). Auch die Umsetzung mit Äthanolaminen verläuft glatt. Mit Monoäthanolamin wird 6-( $\beta$ -Oxyäthyl)-aminopurin (Fp  $247-249^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0,72$ , 60% Propanol) erhalten, während mit Diäthanolamin 6-Bis-( $\beta$ -oxyäthyl)-aminopurin (III; Fp  $216-218^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0,76$ , 60% Propanol) entsteht. Die Verbindungen können auch aus 6-Chlorpurin<sup>2)</sup> mit Äthanolaminen gewonnen werden.



Die Chlorierung von III mit Thionylchlorid liefert nicht das erwartete IV, sondern einen leicht wasserlöslichen isomeren Purin-Körper der Mindest-Summenformel  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_5\text{Cl}_2$ . Da eines der beiden Cl-Atome ionogen gebunden vorliegt, lag die Vermutung nahe, daß es sich um ein quaternäres Ammoniumsalz des Typs V oder VI handle. Beide Typen sind als Umlagerungs- bzw. Dimerisierungsprodukte von Stickstofflost-Verbindungen bekannt<sup>3)</sup>. Die Stabilität unseres Reaktionsproduktes gegenüber wässrigen Säuren und Alkalien und seine geringe Toxizität sprechen für das dimere N,N'-Dipuril-N,N'-di- $\beta$ -chloräthyl-piperazinium-dichlorid (VI; Fp  $243-247^{\circ}\text{C}$  (Zers.);  $R_f = 0,74$ , 60% Propanol).

Versuche, die Dimerisierung durch Chlorierung bei niedriger Temperatur ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) zu vermeiden, führten lediglich zu dem partiell chlorierten Bis- $\beta$ -oxyäthyl-Derivat analoger Konstitution. (Fp  $282-284^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f = 0,62$ , 60% Propanol). Diese Verbindung entsteht auch durch Hydrolyse von VI und bildet unter Einwirkung von  $\text{SOCl}_2$  bei Normalbedingungen VI zurück. Offenbar sind die Stickstofflost-Verbindungen der Purin-Reihe sehr instabil und neigen zur Dimerisierung.

Eingegangen am 31. Oktober 1956 [Z 404]

<sup>1)</sup> G. B. Elion, E. Burgi u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 74, 411 [1952].

<sup>2)</sup> A. Bendich, P. J. Russell u. J. J. Fox, ebenda 76, 6073 [1954].

<sup>3)</sup> W. P. Anslow, D. A. Karnovsky, B. V. Jager u. H. W. Smith, J. Pharmacol. exp. Therap. 91, 224 [1947]; J. O. N. Nabarro, J. Pharm. Pharmacol. 2, 865 [1950].