

IIIa: Fp 126–127 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = -17,4 \pm 4,3$  ( $c = 0,1$  in Wasser);  
 IIIb: Fp 127–128 °C (Zers.),  $[\alpha]_D^{25} = +18,9 \pm 4,5$  ( $c = 0,1$  in Wasser).  
 Die Bleisalze führten mit Alkyljodiden in sehr guter Ausbeute zu  
 O-Methyl-S-alkyl-O-p-nitrophenyl-thiolphosphaten,  $(CH_3O) \cdot (O_2NC_6H_4O) \cdot P(O)SR$  (vgl. Tabelle;  $[\alpha]_D^{25}$  in Methanol).

R –	aus IIa		aus IIb		Racemat aus I
	$n_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$n_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$n_D^{25}$
CH <sub>3</sub>	1,5639	$-30,2 \pm 0,9$ ( $c = 0,5$ )	1,5628	$+35,1 \pm 1,5$ ( $c = 0,4$ )	1,5639
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,5576	$-10,4 \pm 0,8$ ( $c = 0,6$ )	1,5553	$+13,0 \pm 0,8$ ( $c = 0,6$ )	1,5583
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1,5501	$-9,1 \pm 1,4$ ( $c = 0,4$ )	1,5504	$+13,6 \pm 1,5$ ( $c = 0,3$ )	1,5481

Die Thiolester sind bei Zimmertemperatur viscos, gelbe, nicht destillierbare Öle, die sich unter Abnahme der Drehwerte und der Brechungsindizes langsam unter Braunfärbung zersetzen. Die Tabelle gibt Mittelwerte aus zahlreichen Messungen mit frischem Material. Da die immer zu niedrig gefundenen Drehwerte der von IIa sich ableitenden Thiolester durch weitere Reinigung von IIa nicht erhöht werden konnten, nehmen wir an, daß IIa hartnäckig kleine Mengen IIb festhält. Ähnlich einer Mutarotation stellt sich das Drehungsvermögen der Lösungen von IIa und IIb erst nach einigen Stunden auf den angegebenen Endwert ein, was in Lösung die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen Thiono- und Thiol-Form andeutet.

Eingegangen am 13. Juni 1957 [Z 483]

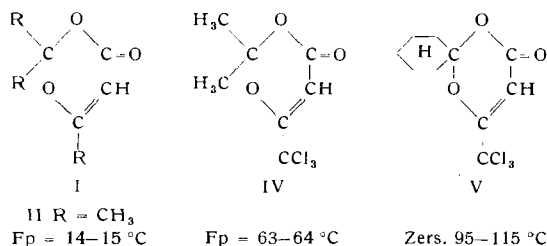
\*) Nach den IR-Spektren muß den Salzen I, IIa und IIIa im festen Zustand (in KBr oder Nujol) eindeutige Thiono-Struktur zugeordnet werden. – <sup>1</sup>) R. L. Metcalf u. R. B. March, J. econ. Entomol. 46, 288 [1953]; T. R. Fukuto u. R. L. Metcalf, J. Amer. chem. Soc. 76, 5103 [1954]. – <sup>2</sup>) J. E. Casida, Science [Washington] 122, 597 [1955]. – <sup>3</sup>) J. E. Casida, P. E. Gatterdam, L. W. Getzin jr. u. R. K. Chapman, J. Agric. Food Chem. 4, 236 [1956].

## Additions-Verbindungen von Ketenen mit Carbonyl-Verbindungen

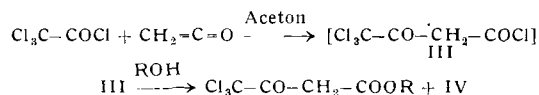
Von Dr. H.-D. STACHEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

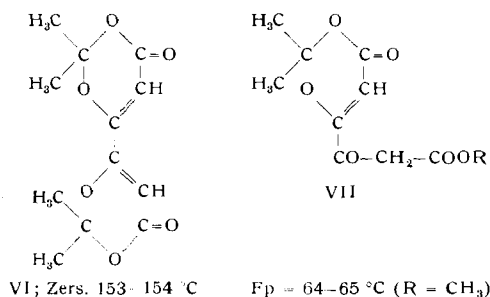
Die Reaktion von Diketen mit Ketonen in Gegenwart saurer Katalysatoren gibt Keto-1.3-dioxene (I)<sup>1, 2, 3</sup>).



Man erhält die gleichen Verbindungen, wenn man Acetoacetylchlorid<sup>4</sup>) bei tiefen Temperaturen in den betreffenden Ketonen löst und auf Zimmertemperatur erwärmt; Aceton gibt II (Ausb. 52% d.Th.). Neue Verbindungen dieses Typs wurden als Umsetzungsprodukte anderer  $\beta$ -Ketosäurechloride erhalten, die aus Säurechloriden und Keten darstellbar sind<sup>5</sup>). So erhält man aus Trichloracetylchlorid und Keten in Gegenwart von Aceton über nicht isoliertes III das Dioxenon IV (Ausbeute 57% d.Th.) oder in Gegenwart von Cyclohexanon V (Ausb. 56% d.Th.), beide



durch Kristallisationsfreudigkeit und intensiven Geruch ausgezeichnet. Oxalylechlorid liefert analog neben den entspr. 3.4-Di-



keto-adipinaten z. B. VI (Ausb. 50% d.Th.) und VII, haltbare, geruchlose, kristallisierte Substanzen. VII (Rohausb. 35% d.Th.) ist nur schwierig völlig rein zu erhalten.

Die Verbindungen sind stabilisierte Formen von Ketenen („Al-doketenen“), die selbst noch nicht isoliert worden sind.

Eingegangen am 18. Juni 1957 [Z 484]

<sup>1</sup>) M. F. Carroll u. A. R. Bader, J. Amer. chem. Soc. 75, 5400 [1953]. – <sup>2</sup>) N. G. Gaylord u. D. J. Kay, ebenda 77, 6641 [1955]. – <sup>3</sup>) A. R. Bader, H. S. Gutowsky u. J. P. Heeschen, J. org. Chemistry 21, 821 [1956]. – <sup>4</sup>) C. D. Hurd u. C. D. Kelso, J. Amer. chem. Soc. 62, 1548 [1940]. – <sup>5</sup>) Vgl. J. Beranek, J. Smr u. F. Sorm, Chem. Listy 48, 679 [1954].

## Über Halogensäuren von Elementen der zweiten Nebengruppe

Von Dr. A. G. GALINOS

Chemisches Laboratorium der Nationalen Technischen Hochschule Athen

Die Halogensäuren der Elemente der dritten Gruppe können als Monoätherate ihrer sekundären Oxoniumsalze dargestellt werden<sup>1</sup>). Diese Methode ist auch auf Zn und Cd anwendbar.

Löst man metallisches Zink in HCl/Äther oder versetzt man ätherische Zinkchlorid-Lösung mit Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur, dann scheidet sich  $H_2ZnCl_3 \cdot 2R_2O$  als farblose, ölige Flüssigkeit ab. Das Öl erstarrt bei ca.  $-65^\circ C$  glasig, ist unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Nitrobenzol und reagiert nur langsam mit Wasser. Die Verbindung katalysiert die Polymerisation von Styrol und Pinen, sowie Veresterungsreaktionen. Ganz rein erhält man sie, wenn man das Öl unter HCl/Äther unter Rühren auf  $-78^\circ C$  abkühlt, unter Feuchtigkeitsschluss kalt absaugt und mit kaltem Äther nachwäscht. Die weißen Kristalle haben die Zusammensetzung  $H:Zn:Cl:R_2O = 1,02:1:3,01:2,01$  (Fp  $25^\circ C$ ). Überschuß an Äther, der bei diesen Halogensäuren oft nicht ganz entfernt werden kann, führt offenbar zu einem glasigen Erstarren weit unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Verbindungen.

Analog wurden durch Verwendung von  $ZnBr_2$  und  $HBr$ /Äther bzw. den entspr. Cd-Salzen hergestellt:  $H_2ZnBr_3 \cdot 2R_2O$  als gelbbraunes Öl ( $H:Zn:Br:R_2O = 1,06:1:3,06:2,1$ ). –  $H_2CdCl_4 \cdot 3R_2O$  als hellgelbes Öl ( $H:Cd:Cl:R_2O = 2,1:1:4,05:3$ ). –  $H_2CdBr_4 \cdot 3R_2O$  als gelbliches Öl ( $H:Cd:Br:R_2O = 2,12:1:4,07:3,1$ ). Diese Verbindung löst sich schwer in Nitrobenzol, reagiert ziemlich stürmisch mit Wasser und hat einen höheren Zersetzungsdampfdruck als die anderen Verbindungen.

Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol ergeben die Hälfte der theoretischen Werte.

Entsprechende Quecksilberhalogensäuren ließen sich nicht herstellen. Hg löst sich in HBr/Äther nach tagelangem Schütteln unter Wasserstoff-Entwicklung auf, ein gelbbraunes Öl fällt aus, das stark sauer reagiert und von Wasser sofort zersetzt wird. Es hat wechselnde Zusammensetzung (bis zu 15 Mol HBr/Mol Hg). Im Vakuum bleibt festes  $HgBr_2$  zurück, ohne daß es gelingt, eine definierte Zwischenverbindung zu isolieren.

Eingegangen am 27. Juni 1957 [Z 486]

<sup>1</sup>) E. Wiberg, M. Schmidt u. A. G. Galinos, diese Ztschr. 66, 443, 444 [1954].

## Zur Darstellung 6-N-substituierter Adenin-Derivate

Von Prof. Dr. H. LETTRE und cand. chem. H. BALLWEG  
 Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg

Vertreter biologisch wirksamer 6-N-substituierter Adenin-Derivate sind das 6-Furfuryl-aminopurin (Kinetin), das an pflanzlichen Zellen teilungsauslösend<sup>1</sup>), und das 6- $\beta$ -Indolyläthyl-aminopurin, das an tierischen Zellen teilungshemmend wirkt<sup>2</sup>). Zur Darstellung wird 6-Methylmercaptapurin<sup>3</sup>), 6-Chlorpurin<sup>4</sup>) oder 6-Carboxymethylmercaptapurin<sup>5</sup>) mit dem entspr. Amin kondensiert. Die direkte Alkylierung von Adenin verläuft mit sehr schlechter Ausbeute<sup>1</sup>). Wir reduzierten die 6-N-Acyl-Derivate des Adenins mit  $LiAlH_4$ . So ließ sich 6-N-Acetyl-Adenin mit sehr guter Ausbeute in 6-Äthyl-aminopurin, 6-N-Benzoyl-Adenin in 6-Benzyl-aminopurin überführen. Diese Methode ist nicht nur in der Ausbeute, sondern auch durch die Einheitlichkeit der Reaktionsprodukte vorteilhafter als die Kondensationsreaktionen. Sie ist auch zweckmäßiger, wenn Carbonsäuren, etwa als Naturprodukte, leichter als die entsprechenden Amine zugänglich sind, da der Umweg der Umwandlung der Carbonsäuren in die Amine vermieden werden kann. Dies trifft z. B. für von uns bearbeitete Purin-Derivate von Sterinen zu