Organosilicium-, -germanium- und -zinnselenide

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT und Dipl.-Chem. H. RUF

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Dimethyldichlorsilan reagiert in trockenem Benzol mit Natriumselenid unter Bildung von Dimethylsiliciumselenid, das in zwei

$$x\,(CH_3)_2SiCl_2 + x\,Na_2Se \rightarrow [(CH_3)_2SiSe]_x + 2x\,NaCl$$

polymorphen Formen auftritt: Farblose, leicht sublimierbare Kristalle der Zusammensetzung $[(CH_3)_2SiSe]_2$, die sich leicht in die bei ca. 100 °C/2 Torr destillierbare farblose, ölige trimere Form $[(CH_3)_2SiSe]_3$ umwandeln. Beide Verbindungen riechen unangenehm und sind an der Luft nur kurze Zeit beständig.

Bei der Umsetzung von Dimethyldichlorgerman mit Natriumselenid in Benzol entsteht analog neben nicht flüchtigen, wachsartigen höherpolymeren Dimethylgermaniumseleniden in guter Ausbeute Cyclo-tris-dimethylgermaniumselenid, $[(CH_3)_2GeSe]_3$, im Vakuum destillierbare, farblose, rautenförmige Kristalle vom Fp 53 °C. Von kaltem Wasser wird die Verbindung kaum angegriffen; beim Erwärmen tritt unter Zischen Hydrolyse ein, bei der Selenwasserstoff entsteht.

Dimethyldichlorstannan reagiert mit Natriumselenid ebenso. Dabei entsteht in 75 % Ausbeute trimeres cyclisches Dimethylzinnselenid $[Sn(CH_3)_2Se]_3$, schwach rosa gefärbte nadelförmige Kristalle vom Fp 119 °C, die geruchlos und viel beständiger als die Si- und Ge-Verbindungen sind, und selbst von kochendem Wasser nur langsam angegriffen werden.

Setzt man Natriumselenid mit Trimethylchlorsilan in trockenem Benzol unter Sauerstoffausschluß um, so entsteht in 85 % Ausbeute Hexamethyldisilselan[1]), farblose Flüssigkeit vom Kp_2 31 °C.

$$2\,(CH_3)_3SiCl + Na_2Se \rightarrow (CH_3)_3\,Si{-}Se{-}Si\,(CH_3)_3 + 2\,NaCl$$

Im Vakuum oder unter Stickstoff ist sie unzersetzt haltbar, während sie von feuchter Luft unter Freisetzung von Selenwasserstoff und rotem Selen hydrolysiert wird.

Aus Triphenylzinnchlorid und Natriumselenid entsteht analog Hexamethyl-distannselan in 90 % Ausbeute, farblose Nadeln, (aus Äthanol), Fp 148 °C, geruchlos, an der Luft und in Wasser überraschend beständig.

Eingegangen am 14. November 1960 [Z 19]

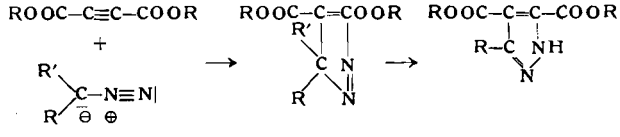
[1]) Das Schwefelanalogon stellte *C. Eaborn*, J. chem. Soc. [London] *1950*, 3077, dar.

Umsetzung von 1.4-Bisdiazo-cyclohexan mit Dreifachbindungen

Von Prof. Dr. K. HEYNS und Dr. A. HEINS

Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

Bei der nukleophilen Addition eines „primären" Diazoalkans Ia an eine Dreifachbindung ist eine Zwischenstufe IIa mit Pyrazolenin-Struktur anzunehmen[1]), die unter Wanderung des ursprünglich an der Carbondiazo-Gruppe gebundenen Protons sich zu IIIa mit pseudoaromatischer Pyrazol-Struktur isomerisiert.



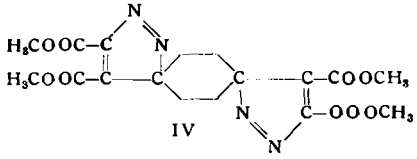
Ia: R′=H
Ib: R′=Alkyl-, Aryl-, Acyl-

IIa: R′=H
IIb: R′=Alkyl-, Aryl-, Acyl-

IIIa

Die Umlagerung unterbleibt, wenn man von „sekundären" Diazoalkanen Ib ausgeht[2–4]).

H. Reimlinger[5]) beschrieb die Anlagerung von „primären" Bisdiazo-alkanen an Acetylen und dessen α-carbonylsubstituierte Derivate, wobei sich α.ω-Bis-[pyrazolyl-(3)]-alkane bildeten. Im Rahmen unserer Untersuchungen[6,7]) setzten wir ähnlich 1.4-Bisdiazo-cyclohexan um: Eine Lösung äquivalenter Mengen Acety-



IV

len-dicarbonsäure-dimethylester und trans-N.N′-Dinitroso-N.N′-dicarbäthoxy-1.4-diamino-cyclohexan[6]) wurde in Äther/Methanol bei —10 bis —15 °C mit Natriummethylat versetzt und zur Beschleunigung der Reaktion in die anfangs rote Lösung weiteres Methanol eingetropft. Nach 24 h konnte ein festes Produkt abgetrennt werden, das als schwach gelbes Dispiro[4.2.4.2]3.4.11.12-tetracarbomethoxy-1.2.9.10-tetraazatetradeca-tetraen-(1.3.9.11) (IV, 15 % Ausbeute, Fp = 225,5—228 °C, aus Chloroform bzw. Dioxan) identifiziert wurde. Die Pyrazolenin-Struktur wurde spektroskopisch bewiesen (—N=N-konjugiert, IR: 1643 cm^{-1}, UV: 371 mμ). Bei saurer Verseifung von IV entsteht — vermutlich unter Umlagerung[3]) — ein Gemisch von Polycarbonsäuren, das sich infolge Autoxydation nicht trennen ließ.

Eingegangen am 21. November 1960 [Z 17]

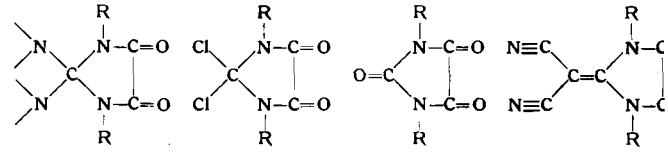
[1]) *R. Huisgen*, Angew. Chem. *67*, 439 [1955]. — [2]) *O. Diels* u. *H. König*, Ber. dtsch. chem. Ges. *71*, 1179 [1938]. — [3]) *J. van Alphen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *62*, 485, 491 [1943]. — [4]) *R. Hüttel* u. *A. Gebhardt*, Liebigs Ann. Chem. *558*, 34 [1947]. — [5]) *H. Reimlinger*, Chem. Ber. *92*, 970 [1959]; *93*, 1857 [1960]. — [6]) *K. Heyns* u. *A. Heins*, Liebigs Ann. Chem. *634*, 29 [1960]. — [7]) *K. Heyns*, *A. Heins* u. *G. Seemann*, Liebigs Ann. Chem. *634*, 49 [1960].

Neue Ortho-Derivate der Kohlensäure

Von Dr. H.-D. STACHEL

Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität Marburg/L.

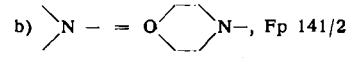
Während Acetale des Harnstoffs[1]) und anderer Säureamide[2]) bekannt sind, scheinen die entspr. N.N-Acetale (Aminale)[3]) bisher nicht beschrieben worden zu sein. Harnstoff-Aminale des Typs I können aus II[1]) und sek. Aminen erhalten werden. Beispielsweise liefert die Umsetzung von II mit Piperidin Ia in etwa 85-proz. (Roh-)Ausbeute. Die relativ stabile Verbindung ist längere Zeit haltbar und kann aus Äthanol umkristallisiert werden. Mit verd. Säuren tritt nach vorübergehender Lösung Hydrolyse zu III[1]) ein. Die Aminale (I) lassen sich mit CH-aciden Verbindungen zur Reaktion bringen. Mit Malodinitril entsteht unter Abspaltung der Amin-Reste das Keten-Derivat IV in etwa 80-proz. (Roh-)Ausbeute.



I II III IV

Zers. bei 22

a) , Fp 148/9 °C

b)  , Fp 141/2 °C (R = iso-C_3H_7)

Eingegangen am 7. Dezember 1960 [Z 24]

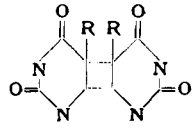
[1]) *H.-D. Stachel*, Angew. Chem. *71*, 246 [1959]. — [2]) *H. Meerwein* u. Mitarb., Chem. Ber. *89*, 2060 [1956]; Angew. Chem. *71*, 530 [1959] (Vortrags-Ref.). — [3]) Zur Bezeichnung vgl. *H. Böhme*, Angew. Chem. *68*, 224 [1956] sowie *H. Hellmann*, ebenda *68*, 265 [1956].

Strahlenchemische Veränderung der Nucleinsäuren[1])

Von Prof. Dr. A. WACKER, Dr. H. DELLWEG und cand. ing. E. LODEMANN

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität Frankfurt/M.

Wird eine Bakteriensuspension mit physiologischen Dosen UV-Licht ($<10^4$ erg/mm^2; 254 mμ) bestrahlt, so findet man in Abhängigkeit von der Überlebensrate der Bakterien nach Hydrolyse der mit Thymin-[2-^{14}C] markierten Desoxyribonucleinsäure (DNS) eine zweite radioaktive Substanz T_B (bis zu 2 % des vorhandenen Thymins), die in unbestrahlten Bakterien fehlt[1]). Die Menge T_B hängt von der eingestrahlten Dosis ab und hat einen Grenzwert, der anscheinend je nach Bakteriengattung verschieden ist. Die gleiche Menge T_B erhält man bei Bestrahlung der aus den Bakterien isolierten DNS. Entfernt man aus dieser DNS die Purine, so steigt die T_B-Menge bei *Enterococcus* von 18 auf 29 %.



I, R=CH_3

Kürzlich isolierten *R. Beukers* und *W. Berends*[2]) aus einer im gefrorenen Zustand UV-bestrahlten wäßrigen Thymin-Lösung ein Produkt, das papierchromatographisch mit T_B identisch ist[1]). Auf Grund der Anordnung der Thymin-moleküle in der DNS schlagen wir in Anlehnung an *Beukers* und *Berends* für T_B Struktur I vor.