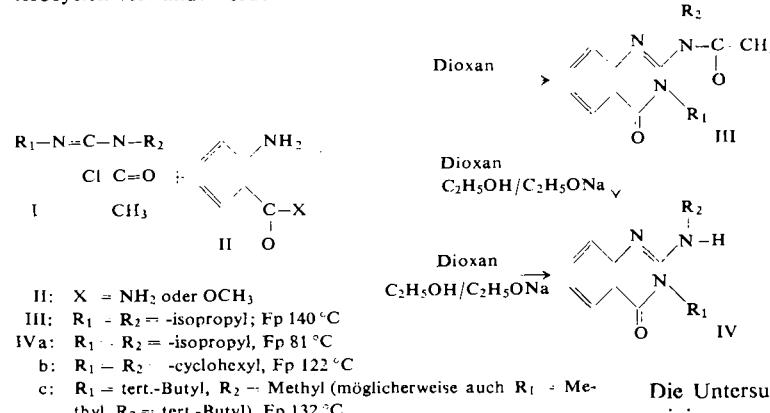


Ringschlußreaktionen mit acylierten Carbodiimiden

Von Dr. K. Hartke und Quím. Farm. J. Bartulín

Instituto Central de Química der Universität
Concepción (Chile)

Aliphatische Carbodiimide addieren bei Zimmertemperatur leicht Carbonsäurehalogenide, jedoch sind die Addukte nur in besonderen Fällen rein isolierbar [1], da sie leicht wieder in ihre Ausgangsprodukte zerfallen. Gelöst besitzen die acylierten Carbodiimide eine hohe Reaktivität gegenüber nucleophilen Reagentien und können zur Synthese von Heterocyclen verwandt werden.



So liefern acylierte, aliphatische Carbodiimide (z. B. I) mit Anthranilsäureamid oder Anthranilsäure-methylester (II) 4-Chinazolone (III, IV). Die Ausbeuten betragen etwa 65 %.

Eingegangen am 5. Februar 1962 [Z 212]

[1] H. D. Stachel, Angew. Chemie 71, 246 (1959); 73, 64 (1961).

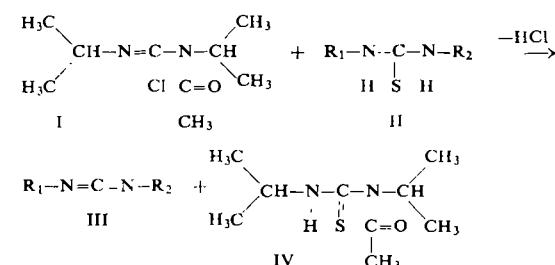
Eliminierung von H_2S mit acylierten Carbodiimiden

Allgemeine Synthese aromatischer und aliphatischer Carbodiimide

Von Dr. K. Hartke

Instituto Central de Química der Universität
Concepción (Chile)

Acylierte, aliphatische Carbodiimide (I) [1] reagieren unter äußerst milden Bedingungen mit vielen Thioamiden unter Eliminierung von Schwefelwasserstoff. Man mischt das aliphatische Carbodiimid mit dem Säurehalogenid in absol. Äther und läßt zur Bildung des Adduktes einige Stunden stehen. Dann setzt man die äquivalente Menge Triäthylamin und Thioamid zu, röhrt 3 bis 4 h bei Zimmertemperatur, filtriert das Triäthylaminhydrochlorid ab, schüttelt den als Nebenprodukt anfallenden acylierten Thioharnstoff (IV) mit wäßriger Natronlauge aus und isoliert aus der Äther-Phase das sehr reine Reaktionsprodukt.

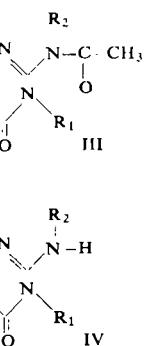


So erhält man aus Thiobenzamid in 75 % Ausbeute Benzonitril und aus Phenylthioacetamid Phenylacetonitril (74 %). Ebenso lassen sich Thioharnstoffe (II) in die entspr. Carbodiimide (III) umwandeln.

III	R ₁	R ₂	% Ausb. III [a]	physik. Konst.	% Ausb. IV
A [2]	Phenyl	Phenyl	67	K _{p0,2} 160–162 °C	82
B [3]	p-Tolyl	p-Tolyl	65	Fp 55–56 °C	74
C	Phenyl	Isopropyl	77	K _{p0,3} 106 °C	86
D	Phenyl	Methyl	33 [b]		81
E	Cyclohexyl	Methyl	65	K _{p16} 93 °C	84

[a] Die Ausbeutangaben beziehen sich auf dest., reine Produkte; die Versuche wurden mit 0,02 bis 0,03 Mol ausgeführt, so daß bei etwas größeren Ansätzen die Ausbeuten höher sein sollten.

[b] Polymerisiert beim Versuch der Destillation; die Ausbeute bezieht sich auf den durch Hydrolyse erhaltenen Harnstoff.



Die Untersuchungen werden fortgesetzt; u. a. wird die Eliminierung von Wasser aus geeigneten Verbindungen mit Hilfe acylierter Carbodiimide geprüft.

Eingegangen am 5. Februar 1962 [Z 213]

[1] K. Hartke u. J. Bartulín, voranstehende Mitteilung.

[2] C. Schall u. S. Paschkowetzky, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2886 (1892); R. Stollé, ibid. 41, 1125 (1908).

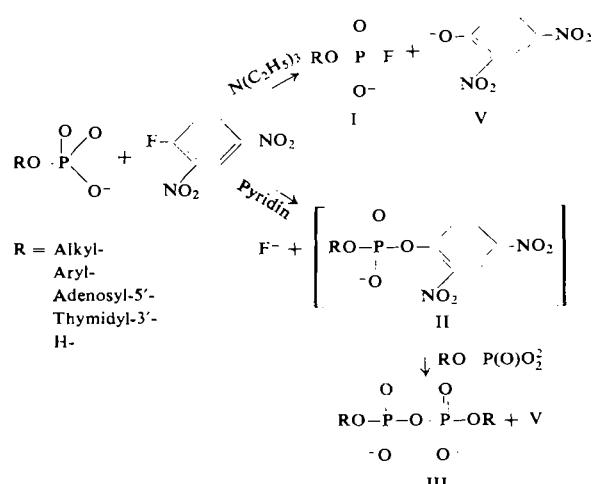
[3] F. Zetsche u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1513 (1938); 72, 364 (1939); 73, 474 (1940).

Neue Synthese von Monofluor-phosphorsäuremonoestern

Von Dr. R. Wittmann

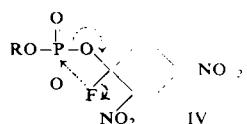
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Je nach zugesetzter Base zeigt 2,4-Dinitro-fluorbenzol mit Phosphorsäuren zwei verschiedene Reaktionen. In Gegenwart starker, tertiärer Basen, wie z. B. Triäthylamin, entstehen quantitativ die Derivate der Monofluorphosphorsäure (I)



und 2,4-Dinitrophenolat (V), während in Gegenwart von Pyridin die normalen Phosphorylierungen ablaufen, z. B. zu den sym. Diester-pyrophosphaten III und V.

Bei der Reaktion mit Pyridin wird als aktive Zwischenstufe ein 2,4-Dinitrophenylester der Phosphorsäuren (IV) angenommen. In Gegenwart starker, tert. Basen wird ein chinoider Zwischenzustand (IV) gefordert, welcher in einem intramolekularen 4-Zentrenmechanismus weiterreagiert. IV konnte durch Aminolyse und sichtbares Spektrum nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur und ist



quantitativ. So können auch Nucleotide, wie z. B. Adenosin-5'- und Thymidin-3'-phosphorsäure in die Monofluor-Derivate überführt werden. Dargestellt wurden: 1. die Kaliumsalze des Monofluorphosphorsäure(I)-phenylesters (Fp 214–216 °C, 91 % Ausb.), des (I)-p-Chlorphenylesters (Fp 238–239 °C, 93 %), des (I)-Methylesters (Fp 166 °C, 70 %); 2. die Ammoniumsalze des (I)-Mono-5'-adenosylesters (Fp 170 °C, 76 %), des (I)-Mono-3'-thymidylesters (Fp 181 °C, 82 %), sowie das Tri-n-butylammoniumsalz der Adenosin-2'-3'-cyclophosphorsäure (Fp 144 °C, 70 %). 3'-Ribonucleotide bilden mit 2,4-Dinitrofluorbenzol und Tri-n-butylamin dagegen quantitativ die 2'-3'-Cyclophosphate [1]. Orthophosphorsäure ergibt ein Gemisch von Monofluor- und Difluorphosphat.

Die Reaktion dürfte zur Sequenzanalyse von Polynucleotiden geeignet sein.
Eingegangen am 15. Februar 1962 [Z 216]

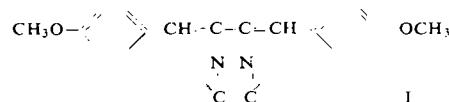
[1] Die analoge Bildung der 2',3'-Cyclophosphate in ca. 20 % Ausbeute beschrieb J. Stockx (Bull. Soc. Chim. Belg. 70, 125 (1961)), wie wir erst jetzt erfuhren.

Synthese des Xanthocillin-Dimethyläthers

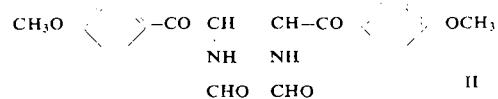
Von Dr. Ilse Hagedorn und Dipl.-Chem. U. Eholzer [*]

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die Struktur des Oberflächenantibiotikums Xanthocillin ist an seinem stabileren, struktur-identischen Dimethyläther (I) aufgeklärt worden [1]. Die Totalsynthese, für die H. Etling



[2] aufschlußreiche Vorarbeiten geleistet hat, gelang auf folgendem Wege: 4-Methoxy- ω -formylamino-acetophenon (Fp 93 °C) ließ sich mit Alkoholat an der Methylen-Gruppe metallieren und mit Jod oxydativ zu II (Fp 241 °C) dimerisieren. Das 1,4-Diketon wurde mit Natriumborhydrid zum 1,4-Diol (Fp 227 °C) reduziert und dieses mit Phosphoroxychlorid in



Pyridin in das 3,3'-Dichlor-diisonitril umgewandelt. Durch doppelte HCl-Eliminierung mit KOH in Pyridin entstand daraus das Butadien-Derivat. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der auf diesem Wege hergestellten Verbindung entsprechen denen von I und die IR-Spektren sind absolut identisch. [Z 215]

[*] Vorgetragen zur Südwestdeutschen Chemie-Dozententagung, München, 24. Mai 1961. Auf Wunsch der Autoren nicht veröffentlicht. Als Zuschrift eingegangen am 7. Februar 1962.

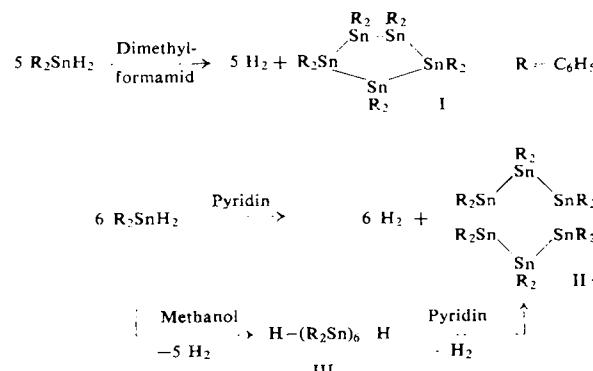
[1] I. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 12, 567 (1957).
[2] H. Etling, Diplomarbeit, Univers. Freiburg i. Brsg. 1960; I. Hagedorn u. H. Etling, Angew. Chem. 73, 33 (1961).

Darstellung und Struktur von Diphenyl-zinn

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann
und cand. chem. K. König

Chemisches Institut der Universität Gießen

Vor kurzem wurde bewiesen, daß „Diäthylzinn“ ringförmig gebaut ist [1]. Analog konnte jetzt gezeigt werden, daß auch das polymere Diphenylzinn, das bei der Einwirkung zahlreicher Amine auf Diphenylzinn-dihydrid entsteht, Ringstruktur besitzt. Mit Dimethylformamid erhält man bei 20 °C in guter Ausbeute das Pentamere I, mit Pyridin vorwiegend das Hexamere II. I und II kristallisieren aus Toluol als farblose, rechteckige, luftbeständige Plättchen, die gebundenes Lösungsmittel beim Erwärmen im Vakuum abgeben und sich ab 270 °C zersetzen. Die Molgewichte wurden mit einem Thermistor-Osmometer bestimmt. $(C_6H_5)_2Sn$ -Bausteine sind die einzigen Bestandteile, wie der Abbau mit Jod und die Analyse der Spaltprodukte [2,3] erweisen. Aus Diphenylzinn-dihydrid entsteht in Methanol nicht eine Modifikation von Diphenylzinn [4], sondern überwiegend das feste, kettenförmige Organozinn-hydrid III (Sn-H-Absorption bei 1790cm^{-1}). Es geht mit Pyridin und anderen Aminen bei 20 °C unter H₂-Entwicklung in II über.



Die aus Zinn-dichlorid mit Phenylmagnesiumbromid [5,6] bzw. mit Phenyllithium [4,7] erhältlichen gelben bzw. roten Produkte besitzen zwar etwa die Bruttozusammensetzung des Diphenylzins, sind jedoch sehr uneinheitlich und haben meist verzweigte Sn-Strukturen, bestehend aus Phenylzinn- und Diphenylzinn-Bausteinen neben ca. 25–30 bzw. ca. 40 Mol-% endständigen Triphenylzinn-Gruppen.

Eingegangen am 12. Februar 1962 [Z 214]

[1] W. P. Neumann, Chemikertreffen Wien, 12. 10. 1961, Angew. Chem. 74, 122 (1962).

[2] R. Bock, S. Gorbach u. H. Oeser, Angew. Chem. 70, 272 (1958).

[3] K. Bürger, Z. Lebensmittelunters. 114, 1 (1961).

[4] H. G. Kuivila et al., J. org. Chemistry 26, 1426 (1961).

[5] E. Krause et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 173 (1920).

[6] K. A. Jensen et al., Z. anorg. u. allgem. Chem. 250, 277 (1943).

[7] G. Wittig et al., Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

Reduktionen mit Diimid II [1]

Von Prof. Dr. S. Hüning
und Dipl.-Chem. Hans-Richard Müller

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Durch Oxydation von Hydrazin [1–3], durch Zersetzung von p-Toluolsulphydrazid [1,4], Azodicarbonsäure [1,2,5] und Anthracen-9,10-bisimin [6] sowie aus Chloramin [7] und Hydroxylamin-o-sulfonsäure [8] entsteht intermediär Diimid, welches vor allem Kohlenstoff-Mehrachbindungen