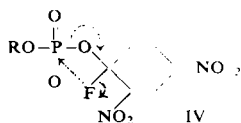


Bei der Reaktion mit Pyridin wird als aktive Zwischenstufe ein 2,4-Dinitrophenylester der Phosphorsäuren (II) angenommen. In Gegenwart starker, tert. Basen wird ein chinoider Zwischenzustand (IV) gefordert, welcher in einem intramolekularen 4-Zentrenmechanismus weiterreagiert. IV konnte durch Aminolyse 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]

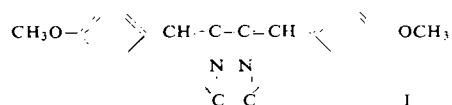
[1] Die analoge Bildung der 2',3'-Cyclophosphate in ca. 20 % Ausbeute beschrieb J. Stockx (Bull. Soc. Chim. Belg. 70, 125 (1961)), wie wir erst jetzt erfahren.

Synthese des Xanthocillin-Dimethyläthers

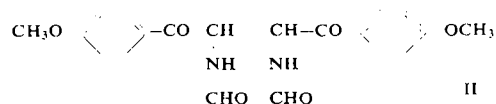
Von Dr. Ilse Hagedorn und Dipl.-Chem. U. Eholzer [*]

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. Erling



[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 Phosphoroxchlorid in



Pyridin in das β,β' -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).

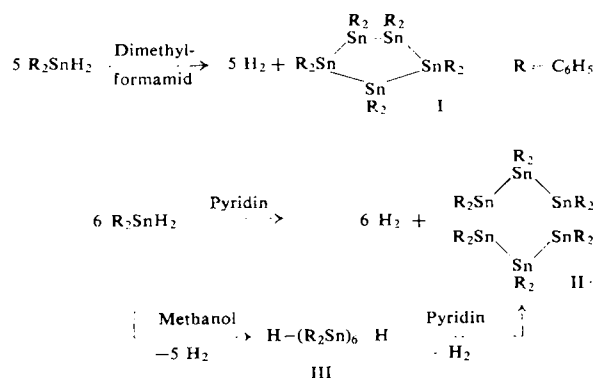
[2] H. Erling, Diplomarbeit, Univers. Freiburg i. Brsg. 1960; I. Hagedorn u. H. Erling, Angew. Chem. 73, 33 (1961).

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 H_2 -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 Diphenylzinns, 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. Hünig
und Dipl.-Chem. Hans-Richard Müller

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Durch Oxydation von Hydrazin [1–3], durch Zersetzung von p-Toluolsulphhydrazid [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-Mehrfachbindungen