

Die Struktur von (4) wurde durch Synthese auf unabhängigen Wege bewiesen. Aus Alloxan und Aminoguanidinhydrogencarbonat wurde (7) erhalten, das in verdünntem Ammoniak zu (4) cyclisierte [7].

Eingegangen am 11. Februar 1964 [Z 680]

[1] Die Arbeit wurde gefördert durch Zuwendungen des National Cancer Institute des National Institutes of Health, Public Health Service (Grant No. CA-02251) an die Universität Princeton.

[2] NIH Predoctoral Fellow 1961–1964.

[3] G. Doyle Daves, Jr., R. K. Robins u. C. C. Cheng, J. Amer. chem. Soc. 84, 1724 (1962); dort weitere Literatur.

[4] R. A. Carboni, Org. Syntheses 39, 64 (1959).

[5] Diese Verbindung ist früher auf einem weniger direkten Wege von H. M. Taylor, (Dissertation, University of North Carolina, 1959; Univ. Microfilms, L. C. card. no. MIC 59–5587) hergestellt worden; sie wurde aber nicht für weitere Synthesen benutzt.

[6] Die Verbindung (4) wollen L. Heinisch, W. Ozegowski u. M. Mühlstädt, Chem. Ber. 97, 5 (1964) durch Einwirkung von Ammoniak auf 3-Äthylmercapto-6,8-dioxo-5,6,7,8-tetrahydropyrimido[4,5-e]-as-triazin (hergestellt aus Alloxan und S-Äthyl-isothiosemicarbazid-hydrochlorid) erhalten haben. Die Autoren erhielten ihr Produkt nur als Hydrat, während wir keine Schwierigkeit hatten, (4) in wasserfreier Form zu gewinnen. Die Identität der beiden Produkte muß dahingestellt bleiben.

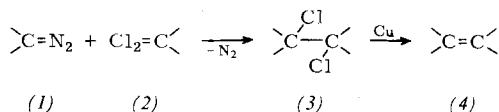
[7] In früheren Versuchen, diese Cyclisierung mit stärkeren Basen herbeizuführen, wurde nur der erste Ring ebenfalls gespalten [5].

Über Umsetzungen von Diaryl-diazomethanen mit Halogen-Verbindungen [*]

Von Prof. Dr. A. Schönberg und Dipl.-Chem. E. Frese

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin

Wir fanden, daß Diaryl-diazomethane (1) sich in Benzol oder Benzin ohne Bestrahlung und ohne Zersetzungskatalysatoren bei Raumtemperatur mit einigen Halogen-Verbindungen lebhaft umsetzen, z. B. mit Diaryl-dichlormethanen (2).

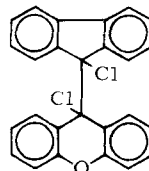


Die 1,2-Dichloräthane (3) ließen sich in siedendem Benzin (100–140 °C) mit Kupferpulver leicht in die Äthylene (4) (ca. 90 % Ausbeute) überführen.

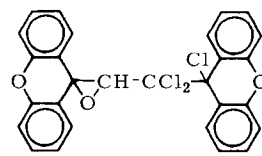
Beispielsweise erhielten wir aus Diazofluoren und 9,9-Dichlorxanthen in 75 % Ausbeute das 9-(o-Biphenyl-chlor-methyl)-9-chlorxanthen (5), Fp = 176 °C, das in o-Biphenyl-methylen-xanthen [1] umgewandelt wurde; aus 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-diazomethan und 9,9-Dichlorxanthen das 9-(4,4'-Dimethoxy-diphenyl-chlormethyl)-9-chlorxanthen, Fp = 76 °C, [umgelöst aus absolutem Benzin (60–70 °C) unter N₂, Ausbeute ca. 50 %], und daraus das 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-methylenxanthen [2], Fp = 179 °C (aus Chloroform/Äthanol). Das mit Kupferpulver behandelte Reaktionsprodukt aus Diazoxanthen und 9,9-Dibromfluoren ergab ebenfalls o-Biphenyl-methylen-xanthen.

Das sehr reaktive Diazoxanthen reagierte exotherm bei Raumtemperatur und ohne Bestrahlung mit überschüssigem CCl₄; 9,9'-Dichlor-dixanthen, Fp = 203 °C (aus Benzin (90–100 °C)) konnte in ca. 35 % Ausbeute isoliert werden. Mit Kupferpulver ließ es sich fast quantitativ in das bekannte Dixanthylen überführen. Ebenso leicht verlief die Umsetzung von Diazoxanthen und überschüssigem CHCl₃; das entstandene 9-Chlor-dixanthen wurde mit Äthanol in 9-Äthoxy-dixanthen, Fp = 145 °C (aus Äthanol, Ausbeute ca. 50 %), umgewandelt.

Diazofluoren und Diphenyl-diazomethan reagierten unter den gegebenen Bedingungen weder mit CHCl₃ noch mit CCl₄. Das etwas reaktivere Phenyl-benzyl-diazomethan wurde lediglich unter Bildung von über 90 % Ketazin zersetzt. Diazoxanthen und Chloral setzten sich in Benzol unter Stickstoffentwicklung zu einer Verbindung C₂₈H₁₇Cl₃O₃ um (Zersetzung oberhalb 180 °C), für die wir Formel (6) vorschlagen. Das IR-Spektrum von (6) in Nujol oder CCl₄ weist keine Carbonylbande auf.



(5)



(6)

Eingegangen am 13. Februar 1964 [Z 668]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Die soeben erschienene Veröffentlichung von H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 339 (1964), hat uns veranlaßt, einen Teil unserer Ergebnisse bekanntzugeben.

[1] A. Schönberg u. M. M. Sidky, J. Amer. chem. Soc. 81, 2262 (1959).

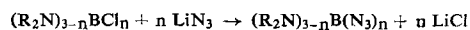
[2] 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-methylenxanthen erhielten wir auch durch Umsetzung von 4,4'-Dimethoxy-diphenyl-diazomethan mit Xanthon und Entschwefelung des entstandenen Äthylensulfides mit Kupferpulver.

Amidoborazide [1]

Von Dr. P. I. Paetzold und cand. chem. Gert Maier

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

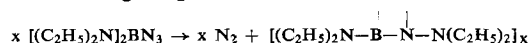
Dialkylamido-borazide bilden sich aus Dialkylamido-borchloriden und Lithiumazid bei 20-stündigem Rühren in siedendem Benzin in fast quantitativer Ausbeute. Sie werden durch Destillation im Wasserstrahl-Vakuum isoliert.



Verbindung	R	n	Kp [°C/12 Torr]	ν_1 [cm ⁻¹]	ν_2 [cm ⁻¹]
(1)	CH ₃	1	40	2151	1531
(2)	C ₂ H ₅	1	90–93	2137	1495
(3)	CH ₃	2	53–55	2146	1534
(4)	C ₂ H ₅	2	75–77	2155	1504

Dialkylamido-borazide sind farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die thermisch stabiler sind als Diarylborazide [2] und sich unzersetzt destillieren lassen. Die asymmetrischen Azid-Valenzschwingungen (ν_1) liegen bei höheren Werten als bei Diarylboraziden, die BN-Valenzschwingungen der Bor-Amid-Bindung (ν_2) liegen im erwarteten Bereich.

Beim 17-stündigen Erhitzen von (1) im Einschlußrohr auf 270 °C entstehen pro Mol (1) 1 Mol Stickstoff und 1 Mol Dimethylamin neben unlöslichen Harzen; bei tieferen Temperaturen wird der Stickstoff nicht vollständig abgespalten. Um 1 Mol (2) quantitativ zu zersetzen, muß 18h auf 280 °C erhitzt werden; neben 1 Mol Stickstoff entstehen dabei 0,15 Mol Bor-trisdiäthylamid und braune Produkte, aus denen sich keine einheitlichen Substanzen isolieren lassen, die aber bei der Verseifung 10 % 1,1-Diäthylhydrazin ergeben, bezogen auf eine Umlagerung nach



bei der eine Diäthylamino-Gruppe vom Bor- an das Stickstoff-Atom wandert; analoge Reaktionen von Dichlorborazid [3] und Diphenylborazid [4] führen zu sehr hohen Ausbeuten an Umlagerungsprodukt.