

Beim Erhitzen im Hochvakuum auf 60 °C spaltet (1) Trifluoressigsäure ab und geht in $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$ (2) über, das bei 180 °C im Hochvakuum sublimiert. Aus dem IR-Spektrum folgt, daß die Verbindung ebenso wie $\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$ und $\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$ ausgeprägten Salzcharakter besitzt. Beim $\text{Si}(\text{OCOCF}_3)_4$ liegen dagegen weitgehend kovalente Bindungen vor.

Bei der Umsetzung von TiOCl_2 mit Trifluoressigsäure erhält man ebenfalls (1) und daraus (2). (2) bildet ein Ätherat $\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (3). Die Umsetzung von (1) mit Äther verläuft unter Verdängung der komplex gebundenen Trifluoressigsäure und Bildung von (3) und des Ätheraddukts der Trifluoressigsäure, $3\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, das auch unmittelbar aus Trifluoressigsäure und Äther erhalten werden kann [4].

Tabelle 2. Thermische Zersetzung von Trifluoracetaten.

Verbindung	Zersetzungstemperatur [°C]	Zersetzungprodukte
$\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$	240	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$
$\text{TiO}(\text{OCOCF}_3)_2$	272	$\text{CO}_2, \text{COF}_2, (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{CF}_3\text{COF}, \text{CO}$
$\text{Zr}(\text{OCOCF}_3)_4$	280	$\text{CO}_2, \text{COF}_2, (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{CF}_3\text{COF}, \text{CO}$
$\text{Th}(\text{OCOCF}_3)_4$	272	$\text{CO}_2, \text{COF}_2, (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}, \text{CF}_3\text{COF}, \text{CO}$

Die Produkte der exotherm verlaufenden thermischen Zersetzung im Hochvakuum zeigt Tabelle 2.

Eingegangen am 2. März 1964 [Z 689]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Reaktionen von Metallhalogeniden mit Perfluoromonocarbon-säuren, 1. Mitteilung.
 [2] F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique Classe Sci. 8, 343 (1922).
 F. Swarts, Bull. Soc. chim. Belgique 48, 176 (1939).
 [3] R. Hara u. G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 76, 4285 (1954);
 G. S. Fujioka u. G. H. Cady, ibid. 79, 2451 (1957).
 [4] M. Hauptchein u. A. v. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 73, 4139
 (1951).

Über eine neue Oxazolidon-Synthese und die Darstellung von 2,6-Diamino-2,6-didesoxy- $\text{\textgreek{D}}$ -gulose

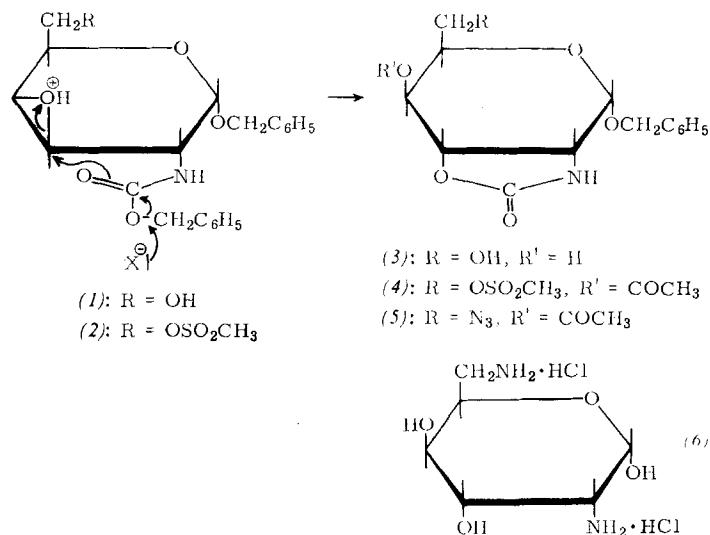
Von Dr. P. H. Gross, Dr. K. Brendel und Prof. Dr. H. K. Zimmerman

Department of Chemistry, University of the Pacific, Stockton, Cal. (USA)

Aus Benzyl-N-Cbo-3-O-acetyl-4,6-di-O-mesyl- α - $\text{\textgreek{D}}$ -glucosamin [1] ($\text{Fp} = 137^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +99^\circ$, $c = 1$ in Pyridin) entsteht mit Kaliumacetat in Eisessig/Acetanhydrid Benzyl-N-Cbo-3,6-di-O-acetyl-4-O-mesyl- α - $\text{\textgreek{D}}$ -glucosamin ($\text{Fp} = 85^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 84%). Diese Substanz liefert mit KOH in Wasser/Dioxan Benzyl-N-Cbo-3,4-anhydro- α - $\text{\textgreek{D}}$ -galaktosamin (1) ($\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +71^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 86%). Bei der Mesylierung geht (1) in das 6-Mesylderivat (2) über ($\text{Fp} = 124^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -64^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 92%).

Einfacher erhält man (2) in 98% Ausbeute direkt aus Benzyl-N-Cbo-3-O-acetyl-4,6-di-O-mesyl- α - $\text{\textgreek{D}}$ -glucosamin und Natrium-isopropanolat in Dioxan/Isopropanol bei 0 °C. Die Möglichkeit dieser beiden Reaktionswege schließt das Entstehen von 4,6- und 3,6-Anhydrozuckern aus.

Diese neuen N-Cbo-Aminozuckerepoxyde eröffnen stereospezifisch interessante Wege über Oxazolidone in die Gulcosaminreihe. (1) bildet beim Erhitzen in 50-proz. Essigsäure Benzyl- α - $\text{\textgreek{D}}$ -gulopyranoso[2,3-d]-2'-oxazolidon (3) ($\text{Fp} = 114^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$, $c = 1$ in Pyridin, Ausbeute 90%); durch alkalische Hydrolyse, Acetylierung und saure Verseifung liefert (3) D-Gulosamin-Hydrochlorid [2]. Analog entsteht aus



(2) durch Kochen mit Essigsäure und anschließende Acetylierung quantitativ Benzyl-4-O-acetyl-6-O-mesyl- α - $\text{\textgreek{D}}$ -gulopyranoso[2,3-d]-2'-oxazolidon (4) ($\text{Fp} = 177^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +72^\circ$, $c = 1$ in Pyridin). Mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid bildet (4) die 6-Azido-Verbindung (5), die durch katalytische Hydrierung und anschließende Hydrolyse in 2,6-Diamino-2,6-didesoxy- $\text{\textgreek{D}}$ -gulose-dihydrochlorid (6) übergeht. ($[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$ (nach 10 min); -10° (nach 36 Std.), $c = 2,7$ in Wasser). Das IR-Spektrum von (6) stimmt fast völlig mit dem des Gulosamin-Hydrochlorids [2] überein und zeigt gegenüber dem Spektrum des entsprechenden Glucose-Derivates [3] nur Bandenverschiebungen zwischen 730 und 960 cm⁻¹.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 694]

- [1] P. H. Gross u. H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [2] R. Kuhn u. W. Bister, Liebigs Ann. Chem. 617, 92 (1958).
 [3] H. Wiedmann u. H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem. 641, 138 (1961).

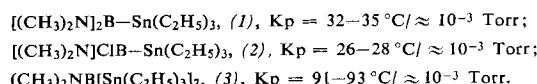
Triäthylstannyl-borane

Von Priv.-Doz. Dr. H. Nöth und cand. chem. K.-H. Hermannsdörfer

Institut für anorganische Chemie der Universität München

Borständige Dimethylamino-Gruppen stabilisieren die B-Si-Bindung in Silyboranen [1] und in den nun erstmals bereiteten Organostannylboranen [2].

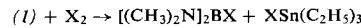
Umsetzung von Triäthylstannyl-lithium mit äquivalenten Mengen Dimethylamino-borchloriden in Äther führt unter Abscheidung von LiCl zu gelb bis braun gefärbten Flüssigkeiten, aus denen sich die farblosen Stannylborane durch Destillation im Hochvakuum isolieren lassen. Erhalten wurden u. a.



Die schnelle Hydrolyse nach



und die Reaktion mit Halogen (X=Br, J)



beweisen zusammen mit anderen Daten (Molekulargewicht, Zusammensetzung, IR-Spektrum, Dipolmoment) das Vorliegen kovalenter B-Sn-Bindungen. HCl greift die B-N-Bindung vor der B-Sn-Bindung an.

Die Stannyloborane sind weniger stabil als analoge Silylborane. (1) zerfällt bereits bei $\approx 100^\circ\text{C}$ in $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ und $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$, (3) in $\text{B}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$, $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ und weitere Produkte, und (2) zersetzt sich langsam bereits bei Raumtemperatur.

Aus dem Umsetzungsprodukt von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnLi}$ mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ oder $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$ ließ sich bislang keine definierte B-Sn-Verbindung gewinnen.

Der Schluß, daß Organogermyl- und Organoplumbyl-dimethylamino-borane stabil sind, erscheint berechtigt. Ihrer Synthese wird nachgegangen.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 684]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] H. Nöth u. G. Höllerer, Angew. Chem. 74, 718 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 551 (1962).

[2] M. J. Newlands u. B. Guy haben jüngst ein B-Triphenyl-stannylo-1,3-dimethyl-benzo-1,3,2-diazaborolidin und die analoge Germyleverbindung erhalten (Persönliche Mitteilung).

Photolyse von Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien, Cycloocta-1,3,5-trien und Cycloocta-1,3,6-trien

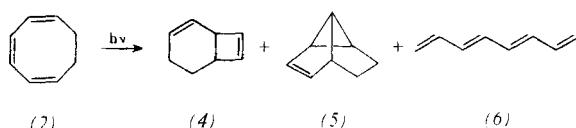
Von Dr. W. R. Roth und Dipl.-Chem. B. Peltzer

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (1), Cycloocta-1,3,5-trien (2) und Cycloocta-1,3,6-trien (3), die bei 200°C miteinander im Gleichgewicht stehen [1], wurden bei Raumtemperatur in Methanol-Lösung und in der Gasphase photolysiert (Hg-Hochdruckbrenner, Quarz-Apparatur).

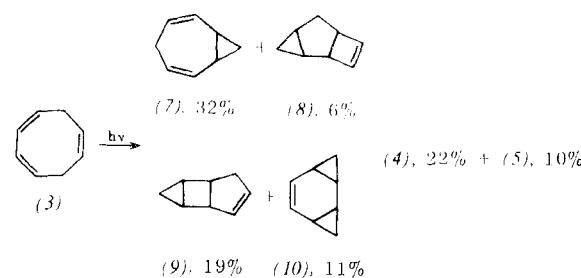
Hierbei isomerisiert (1) zu (2) (40 % Ausbeute); der Rest zerfällt in Benzol und Äthylen.

(2) bildet 68 % Bicyclo[4.2.0]octa-2,7-dien (4) [2] und 32 % Tricyclo[3.2.1.0^{2,8}]oct-3-en (5). Intermediär entsteht all-trans-Octatetraen (6), das vermutlich unter Rückbildung von (2) zu (4) und (5) weiterreagiert.



Die Strukturen von (4) und (5) wurden aus den IR- und NMR-Spektren, den Hydrierungsprodukten Bicyclo[4.2.0]-octan bzw. Bicyclo[3.2.1]octan sowie aus dem thermischen Verhalten abgeleitet: bei 200°C geht (4) in das Gleichgewichtsgemisch von (1), (2) und (3) über; (5) lagert sich unter 1,5-Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung [3] in Bicyclo[3.3.0]octa-2,7-dien um.

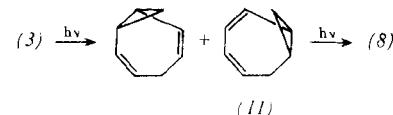
Die Photolyse von (3) führt zu (4), (5), (7), (8), (9) und (10).



Das Auftreten von (4) und (5) in 22 bzw. 10 % Ausbeute läßt vermuten, daß sie aus intermediär gebildetem (2) entstehen. Diese Annahme ließ sich durch Photolyse von 5,8-Dideutero-cycloocta-1,3,6-trien (3a) erhärten. Sein Isomerisierungspro-

dukt (4a) zeigt eine Deuteriumverteilung, die einer vorgelagerten Isomerisierung (3) \rightarrow (2) unter 1,5-Wasserstoff-Verschiebung [4] entspricht.

(7) entstand dagegen ohne Wasserstoff-Verschiebung: Das bei der Photolyse von (3a) erhaltene (7a) trägt Deuterium nur an C-4 und C-8. Für seine Entstehung wird eine Umlagerung des Santonin-Typs [5] vorgeschlagen. Das hierbei ebenfalls zu erwartende 1,2-Homo-tropiliden (11) geht unter den Versuchsbedingungen in (8) über. Auch offenkettige



1,3,6-Triene sind dieser Isomerisierung fähig. So lagert sich 5,5-Dimethylhepta-1,3,6-trien bei Bestrahlung glatt in ein Gemisch von cis- und trans-3,3-Dimethyl-1,2-divinylcyclopropan um [6].

Die Struktur von (10) wurde nur aus IR- und NMR-Spektren abgeleitet; die Entstehung von (10) ist das erste Beispiel einer photochemisch ausgelösten Diels-Alder-Reaktion.

Eingegangen am 12. März 1964 [Z 693]

[1] A. C. Cope et al., J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952); W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 25 (1964).

[2] O. L. Chapman: Advances in Photochemistry. Interscience, New York. Bd. 1, 1963, S. 390.

[3] D. L. Glass, J. Zirner u. S. Weinstein, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 276; W. R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964).

[4] K. J. Crowley, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 17.

[5] D. Arigoni et al., Helv. chim. Acta 40, 1732 (1957); D. H. R. Barton, ibid. 42, 2604 (1959).

[6] Versuche mit P. Fuß.

Zur Reaktion von Hydrazin und alkylsubstituierten Hydrazinen mit Pyrimidinen

Von Doz. Dr. F. Lingens und
Dipl.-Chem. Helga Schneider-Bernlöhr

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
Biochemische Abteilung

Die Umsetzung eines Pyrimidins mit Hydrazin liefert ein Pyrazolon und Harnstoff [1]. Entsprechend bilden sich aus Uracil (1) und Monomethylhydrazin (2a) in 5- bis 8-fachem Überschub (80°C , 15 Std.) 1-Methyl-pyrazol-5-on (3a), $\text{Fp} = 104\text{--}108^\circ\text{C}$, Ausbeute 30 %, und Harnstoff; aus (1) und 1,2-Dimethylhydrazin (2b) entstehen unter den gleichen Bedingungen 1,2-Dimethyl-pyrazol-5-on (3b), Ausbeute 30 %, Pikrat $\text{Fp} = 162^\circ\text{C}$, und Harnstoff. (3a) und (3b) wurden durch Hochvakuum-Destillation isoliert.

(3a) und (3b) sind auch aus Propiolsäureäthylester zugänglich, den man unter Rühren zu einer gekühlten Lösung von (2a) bzw. (2b) tropft. Nach 6-stündigem Rühren bei 20°C wird neutralisiert und mit Essigester ausgeschüttelt (Ausbeute an (3a) und (3b) je 65 %).

Unter milden Bedingungen lassen sich bei der Umsetzung von Uracil (1) mit 10-proz. Lösungen von (2a) oder (2b) (80°C , 6 Std.) die von $\text{pH} = 7$ bis 10 beständigen Zwischenprodukte 1-Methyl-3-ureido-pyrazolid-5-on (4a), $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$, Aus-

