

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-stanny-1,3-dimethyl-benzo-1,3,2-diazaborolidin und die analoge Germylverbindung erhalten (Persönliche Mitteilung).

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

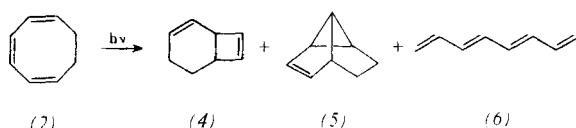
Von Dr. W. R. Roth und Dipl.-Chem. B. Peltzer

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).

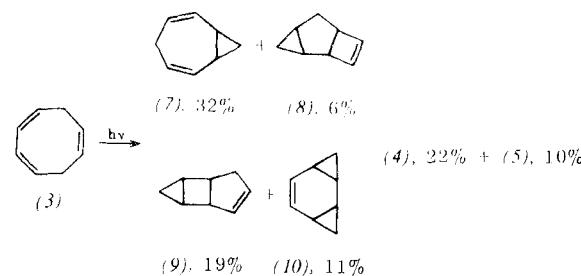
Hierbei isomerisiert (1) zu (2) (40 % Ausbeute); der Rest zerfällt in Benzol und Äthylen.

(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.

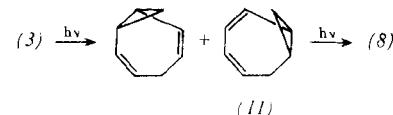
Die Photolyse von (3) führt zu (4), (5), (7), (8), (9) und (10).



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

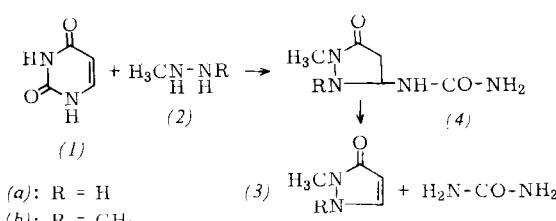
Von Doz. Dr. F. Lingens und
Dipl.-Chem. Helga Schneider-Bernlöhr

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-



beute 30 %, bzw. 1,2-Dimethyl-3-ureido-pyrazolid-5-on, (4b), Fp = 165 °C, Ausbeute 60 % fassen. Isomere, offenkettige Strukturen für (4a) und (4b), z. B. H₂N-CO-NH-CH=CH-CO-N(CH₃)-NHR, konnten auf Grund des Kernresonanz- und UV-Spektrums ausgeschlossen werden.

Aus (4a) und (4b) werden die Pyrazolone (3a) bzw. (3b) in je 30-proz. Ausbeute durch Zersetzen mit 2 N HCl, Neutralisieren und Ausschütteln mit Essigester erhalten.

Thymin reagiert mit den Hydrazinen wesentlich langsamer, mit (2a) lassen sich nur 1,4-Dimethyl-pyrazol-5-on (Fp = 130–132 °C) und Harnstoff isolieren. Cytosin liefert mit (2a) ein Pyrazolohydrazon (Pikrat Fp = 153 °C), während es gegenüber (2b) weitgehend resistent ist. Auch an RNS greift (2b) bevorzugt Uracil an. Hydrazin und alkylsubstituierte Hydrazine rufen bei *Escherichia coli* [2] und *Salmonella typhimurium* [3] Mutationen hervor.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 695]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

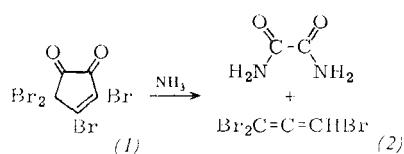
- [1] R. Fosse, A. Hieule, L. W. Bass, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 811 (1924).
- [2] F. Lingens, Z. Naturforsch. 19b, 151 (1964).
- [3] F. Lingens, H. Kraus u. S. Lingens, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., im Druck.

Tribromallen und Perbromallen

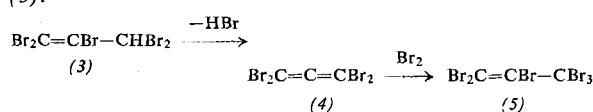
Von Prof. Dr. A. Roedig, Dipl.-Chem. N. Detzer und Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

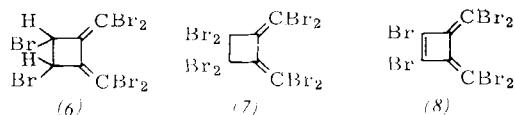
Tetrabrom-cyclopent-1-en-3,4-dion (1) erfährt durch flüssiges NH₃ in Propan bei -75 °C eine Fragmentierung zu Oxamid und Tribromallen (2), das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer bei -70 °C in reiner Form isolierbar ist (Ausbeute 75 %).



(2) addiert Brom in CCl₄ bei Raumtemperatur rasch zu Pentabrompropen (3), das sich nach dem beim 3-H-Pentachlor-1-propen beschriebenen Verfahren [1] glatt zu Perbromallen (4) dehydrieren lässt (Ausbeute 80 %). Durch weitere Bromaddition an (4) entsteht Perbrompropen (5).



Die IR-Spektren von (2) und (4) in kapillarer Schicht zeigen die für Allene typische Valenzschwingungsbande bei 5,14 μ bzw. 5,12 μ. Im Vergleich zum Perchlorallen [1] ist die Dimerisationsstendenz bei (4) und mehr noch bei (2) deutlich herabgesetzt. In CCl₄ bei 40 °C ist die Allevolenzschwingungsbande von (4) nach 45 min und von (2) nach 90 Std. verschwunden. Das Dimere von (2) (Fp = 137 °C), welches in 50-proz. Ausbeute entsteht, ist auch durch NaOH-Behandlung von (1) [2] erhältlich. Es besitzt entgegen den Literaturangaben [3] die Konstitution eines Hexabrom-1,2-dimethylen-cyclobutans (6). Die Dimerisation von (4) führt zum Perbrom-1,2-dimethylen-cyclobutan (7) (Fp = 131 °C), das sich mit Al-Spänen in Äther glatt zum Perbrom-1,2-dimethylen-cyclobuten (8) (Fp = 165 °C) debromieren lässt.



Die UV-Spektren von (6), (7) und (8) in n-Heptan sind denen der entsprechenden Perchlorverbindungen [1,4] sehr ähnlich. Formel (7) wurde auch ramanspektroskopisch bestätigt [5].

Die Struktur (6) mit ringständigen Protonen ergibt sich aus dem Protonenresonanzspektrum, welches Strukturen (auch offenkettige) mit olefinischen Protonen ausschließt. Das ¹H-Signal von (6) bei τ = 5,46 ppm (in CCl₄, Standard Tetramethylsilan) entspricht dem von Cyclobutylbromid (τ = 5,53 ppm) und unterscheidet sich charakteristisch von dem des 1,2-Dibromäthylens (τ = 3,00 ppm). Nach dem Rechenschema von Primas, Arndt und Ernst [6] berechnet man für die ¹H-Resonanz in (6) τ = 5,49 ppm, während sich für olefinische Protonen τ = 2,95 ppm ergibt.

Eingegangen am 16. März 1964 [Z 697]

- [1] A. Roedig, G. Märkl u. B. Heinrich, Angew. Chem. 75, 88 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 47 (1963); A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963).
- [2] C. A. Theurer, Liebigs Ann. Chem. 245, 348 (1888).
- [3] F. J. Moore u. R. M. Thomas, Am. Chem. J. 39, 974 (1917); T. van der Linden, Recueil trav. chim. Pays-Bas 57, 401 (1938).
- [4] Siehe auch A. Roedig u. F. Bischoff, Naturwissenschaften 49, 448 (1962).
- [5] J. Brandmüller u. E. Ziegler, Z. analyt. Chem. 200, 299 (1964).
- [6] H. Primas, R. Arndt u. R. Ernst, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna 1959.

Pentafluoro-orthotellursäure, H₂TeOF₅

Von Doz. Dr. A. Engelbrecht und F. Sladky

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck (Österreich)

Erhitzt man BaTeO₄ mit HSO₃F (Molverhältnis 1:10) 3 Std. auf 160 °C, so entsteht nicht in Analogie zur Bildung von SeO₂F₂ [1] das bisher unbekannte TeO₂F₂, sondern ein Gemisch flüchtiger Tellurverbindungen. Als Hauptbestandteil der zwischen 58 und 65 °C destillierenden Rohfraktion ließ sich eine Verbindung HTeOF₅ isolieren (Ausbeute: 25 %), die sich als Fluorsäure des sechswertigen Tellurs erwies (Mol-Gew. aus der Gasdichte bei 20 °C: 243,5; ber.: 239,6; Fp = 40 ± 1 °C; Kp = 60 ± 1 °C; Dichte, 40 °C flüss.: 2,626 g/cm³; Dampfdruck, 0 °C: 40,2 Torr).

Die farblose Verbindung erstarrt glasig-kristallin und ist über 40 °C eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sie ist gegen Glas, Quecksilber und Polyäthylen bei Zimmertemperatur beständig. Als Hahnfett verwendeten wir „Halocarbon Oil“ [2].

Die wässrige Lösung reagiert sofort stark sauer. Qualitative Messungen der Leitfähigkeit solcher Lösungen zeigen, daß H₂TeOF₅ rasch zu Tellursäure und Flußsäure hydrolysiert. Es gelang bisher nicht, eine schwerlösliche Verbindung des Anions OTeF₅⁻ aus wässriger Lösung zu fällen.

Kondensiert man H₂TeOF₅ auf festes KCl, KF oder K₂CO₃, so werden HCl, HF, bzw. CO₂ entwickelt. Die Gewichtszunahme im Falle der Umsetzung mit KCl entsprach der Bildung von KOTeF₅ mit etwa 95 % Ausbeute.

Das IR-Spektrum von H₂TeOF₅ enthält eine sehr scharfe Hydroxyl-Bande bei 3670 cm⁻¹.

Die Verbindung reiht sich formal an die Hydroxo-fluoro-Anionen von Elementen der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems [3] an. Infolge der Gruppenzahl 6 ist H₂TeOF₅ kein Hydroxo-fluoro-Anion, sondern eine starke, leicht flüchtige