

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

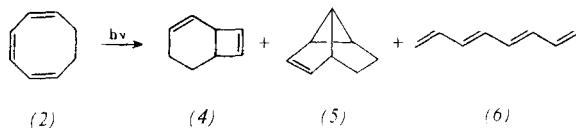
Von Dr. W. R. Roth und Dipl.-Chem. B. Peltzer

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).

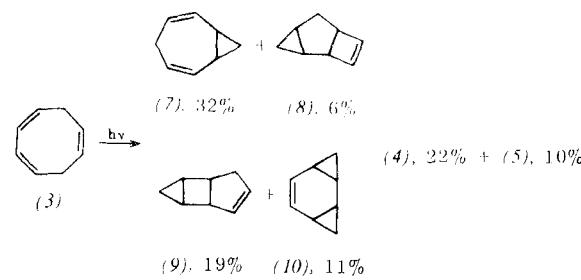
Hierbei isomerisiert (1) zu (2) (40 % Ausbeute); der Rest zerfällt in Benzol und Äthylen.

(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.

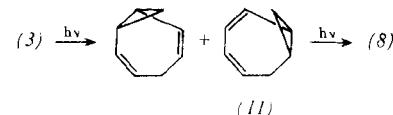
Die Photolyse von (3) führt zu (4), (5), (7), (8), (9) und (10).



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-

