

(8) und Abspaltung von HCl mit Basen) als ungeeignet, da stets Chlor in den Rest R eintrat; doch konnten die Oxime (1a-1d) in Form ihrer Alkalisalze durch Alkalihypobromit bei 0–10 °C mit vorzüglichen Ausbeuten direkt zu den Nitriloxiden (2a–2d) dehydriert werden. Tabelle 1 zeigt Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen (2) und (5)–(8).

Tabelle 1. Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen (2) und (5)–(8).

| | | Verbindung | | | |
|-----------|-----|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | (a) | (b) | (c) | (d) |
| Fp [°C] | (2) | 114 | 120 | 169–170 [*] | 160–170 [*] |
| Ausb. [%] | | 97 [5] | 98 [5] | 65 | 79 |
| Fp [°C] | (5) | 160 | 247 | 300 [*] | 199 [*] |
| Ausb. [%] | | 91 | 94 | 79 | 85 |
| Fp [°C] | (6) | 94 | 175 | 312 | 98 |
| Ausb. [%] | | 98 | 88 | 95 | 86 |
| Fp [°C] | (7) | 243 | 306 | — | — |
| Ausb. [%] | | [4] | [4] | — | — |
| Fp [°C] | (8) | 72 | 124–126 [*] | — | — |
| Ausb. [%] | | 88 | 91 | — | — |

[*] Schmilzt unter Zersetzung.

Aliphatische Nitriloxyle sind noch weit kurzlebiger als aromatische; das tert. Butylnitriloxyl [6] scheint eines der beständigsten zu sein; es dimerisiert in 2–3 Tagen vollständig zum Furoxan [2]. Um wirkliche stabile aliphatische Nitriloxyle zu erhalten, wird man wohl noch sperrigere Gruppen in Nachbarschaft zum $C \equiv N \rightarrow O$ -Rest einbauen müssen. Mit der Darstellung solcher Verbindungen sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 759]

[1] Nitriloxyle, 2. Mitteilung. — 1. Mitteilung: Ch. Grundmann, Angew. Chem. 75, 450 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 260 (1963). — Die Arbeit wurde unterstützt durch Public Health Service Research Grant CA 07272–01 des National Cancer Institute, Bethesda, Maryland (USA).

[2] Zur Dimerisierungsgeschwindigkeit von aromatischen Nitriloxiden vgl. A. Quilico: The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Interscience, New York 1962, Bd. 17, S. 21, Tab. II.

[3] Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Terephthal-dinitriloxyl s. R. H. Wiley u. B. J. Wakefield, J. org. Chemistry 25, 546 (1960). Oxaldinitriloxyl ist bisher nur in Lösung erhalten worden [1].

[4] Nicht bestimmt.

[5] IR-Spektrum s. S. Califano, R. Moccia, R. Scarpati u. G. Speroni, J. chem. Physics 26, 1777 (1957).

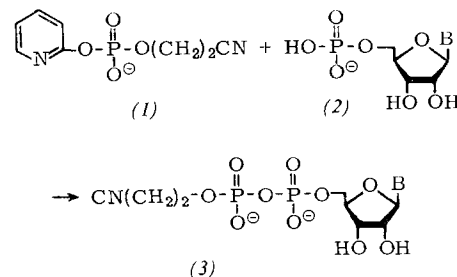
[6] S. Califano, R. Scarpati u. G. Speroni, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. [8] 23, 263 (1958); Chem. Zbl. 1960, 1113.

Eine einfache Methode zur Darstellung von Nucleosid-diphosphaten [1]

Von Dr. K. H. Scheit und Dr. W. Kampe

Chemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Die bisher bekannten Synthesen von Nucleosid-diphosphaten gehen aus von aktivierten Nucleosid-monophosphaten (z. B. Nucleosid-5'-phosphorsäure-imidazoliden [2], Nucleosid-5'-phosphorsäure-morpholidaten [3]). Die von uns gefundene Methode vermeidet diese meistens mit Komplikationen verbundene Aktivierung der Nucleosid-5'-phosphate. Das leicht zugängliche 2-Cyanäthyl- α -hydroxypyridylphosphat (1) [4] reagiert bei Raumtemperatur in Pyridin mit Mono-triäthylammoniumsalzen von Nucleosid-5'-phosphaten (2) zu den unsymmetrischen Diester-pyrophosphaten (3).



B = Uracil, Cytosin, Adenin

Milde alkalische Hydrolyse von (3) bei 0 °C führt zu Nucleosid-diphosphaten. Die Reaktionen wurden papierchromatographisch verfolgt. Die Ausbeuten betragen im allgemeinen 60 % bezogen auf eingesetztes Nucleosid-5'-phosphat.

Eingegangen am 24. Juni 1964 [Z 764]

[1] III. Mitteilung über reaktive Ester heterocyclischer Alkohole. — II. Mitteilung: W. Kampe, Tetrahedron Letters 1963, 2133.

[2] F. Cramer, H. Schaller u. H. A. Staab, Chem. Ber. 94, 1612 (1961).

[3] J. G. Moffat u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 83, 649 (1961).

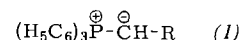
[4] W. Kampe, Chem. Ber., im Druck.

Zwischenstufen der Wittig-Reaktion mit nicht stabilisierten Phosphoryliden

Von Dr. M. Schlosser und cand. chem. K. F. Christmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Nicht mesomerie-stabilisierte Phosphorylide (1) [R = H, Alkyl, OR] lagern sich, wenn aus lithiumorganischen Verbindungen hergestellt, momentan an Carbonylverbindungen an; jedoch reagiert das Addukt in der Kälte normalerweise nicht zum Olefin weiter. Die Umsetzung von (1), R = H, mit Benzaldehyd in Äther liefert bei 0 °C überhaupt kein Styrol und bei mehrtägigem Erhitzen auf 70 °C nur eine 30-proz. Ausbeute.



Es ließ sich nun zeigen, daß ein Zusatz von mindestens 1,1 Äquivalenten Kalium-t-butanolat (als 1:1-Komplex mit t-Butanol) die Wittig-Reaktion stark beschleunigt. Nach 0,5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (22 °C) erhält man die Olefine in hohen Ausbeuten (Tabelle). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist stark von der Durchmischung abhängig. Im Falle des ω -Methylstyrols wurden bei 0 °C nach 20 Minuten gaschromatographisch Ausbeuten zwischen 67 und 99 % ermittelt. Bei Abwesenheit von K-t-Butanolat oder in Gegenwart unterstöchiometrischer Mengen, z. B. von 0,1 Äquivalent, werden unter den gleichen Bedingungen nur 0–5 % Olefin gebildet. Das solvensfreie, sublimierte Kalium-t-butanolat ist weniger wirksam als der 1:1-Komplex mit t-Butanol.

Wir vermuten, daß das Addukt aus Phosphorylid (1) und Carbonyl-Komponente nicht als „freies“ Betain (3), sondern

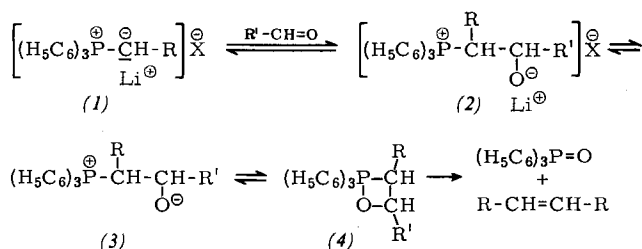
| Phosphoniumsalz | Carbonyl-Komponente | Olefin | Ausbeute [%] |
|--------------------------------|---------------------|---------------------------------|-----------------|
| $[(H_5C_6)_3P-CH_3]Br$ | Cyclohexanon | Methylen-cyclohexan | 91 [b, c] |
| $[(H_5C_6)_3P-CH_3]Br$ | Benzaldehyd | Styrol | 68 [a] |
| $[(H_5C_6)_3P-CH_2CH_3]Br$ | Benzaldehyd | ω -Methylstyrol | 75 [a], 100 [b] |
| $[(H_5C_6)_3P-CH(CH_3)_2]Br$ | Benzaldehyd | ω,ω -Dimethylstyrol | 63 [a] |
| $[(H_5C_6)_3P-(CH_2)_3CH_3]Br$ | Butyraldehyd | 4-Octen | 85 [b, c] |
| $[(H_5C_6)_3P-(CH_3)_4CH_3]Br$ | Benzaldehyd | 1-Phenyl-1-hexen | 61 [a] |
| $[(H_3C)_4P]I$ | Benzophenon | 1,1-Diphenyläthylen | 60 [a] |

[a] Präparativ; [b] gaschromatographisch; [c] durch Destillation nicht vom begleitenden Benzol (aus dem ylid-erzeugenden Phenyllithium) zu trennen.

| | R | R ¹ | R ² | R ³ | (3) | | (2) | |
|---|---|---|--|--|-----------------------------|----------------|---------|------------------------|
| | | | | | λ_{\max} [m μ] | ϵ [a] | Fp [°C] | NH-Bande [μ] [d] |
| a | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | 403 | 187 | 149 | 2,95 3,07 |
| b | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | 406 | 194 | 116–118 | 2,97 3,02 |
| c | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | 404 | 159 | [e] | |
| d | (o)HO–C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | 400 | 184 | 165 | 2,94 3,07 |
| e | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | 406 | 154 | [e] | |
| f | C ₆ H ₅ | (m)CH ₃ –C ₆ H ₄ | C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | 405 | 192 | 135 | 2,95 3,07 |
| g | (o)NO ₂ –C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | [b] | | 141 | 2,95 3,07 |
| h | (m)NO ₂ –C ₆ H ₄ | C ₆ H ₅ | C ₂ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | [c] | | 176 [f] | 2,95 3,07 |
| i | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₂ –C ₆ H ₅ | CO ₂ CH ₂ –C ₆ H ₅ | 405 | 192 | 103 | 2,95 3,06 |

[a] In Methanol. — [b] Schuler. — [c] Die Substanz isomerisierte in Lösung so schnell, daß ihr UV-Spektrum nicht exakt vermessen werden konnte. [d] In CCl₄. — [e] Das Hydrazidin konnte nicht dargestellt werden. Bei der Isomerisierung der Azohydrazino-Verbindung erhielten wir sogleich das Dihydrotriazol-Derivat. — [f] Von M. Busch und Mitarbeitern [2] im unreinen Zustand beim Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten und als Tetrazan beschrieben.

als Betain-Lithium-Ionenpaar (2) vorliegt und daß nur das freie Betain (3) den Vierring schließen kann (4). Kalium-t-butanolat tauscht offenbar in (2) Li⁺ gegen K⁺ aus und fördert so die Dissoziation (2) → (3).



Wenn der Übergang (2) → (3) wirklich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vieler Wittig-Olefinierungen ist, wird plausibel, weshalb polare Solventien wie Tetrahydrofuran [1] oder Wasser [2] diese Reaktionen beschleunigen. Für das intermediäre Auftreten von (2) sprechen auch folgende Beobachtungen: die Lithium-Verbindungen von β -Hydroxyphosphinoxyden sind stabiler als ihre Kalium-Derivate [3], und es wurde ein Addukt (2) oder (3) [R = R' = C₆H₅] isoliert, das fest gebundenes LiBr [4] enthielt.

Eingegangen am 29. Juni 1964 [Z 765]

[1] G. Wittig, H. D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961); weitere Zitate siehe dort.

[2] C. F. Hauser, T. W. Brooks, M. L. Miles, M. A. Raymond u. G. B. Butler, J. org. Chemistry 28, 372 (1963).

[3] L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel u. G. Klahre, Chem. Ber. 92, 2499 (1959).

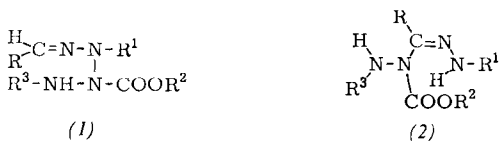
[4] S. Fliszar, R. F. Hudson u. G. Salvadori, Helv. chim. Acta 46, 1580 (1963).

Die Struktur der aus α -Carbonylazo-Verbindungen und Aldehyd-phenylhydrazonen entstehenden „Tetrazane“

Von Priv.-Doz. Dr. E. Fahr und Dipl.-Chem. H.-D. Rupp [1]

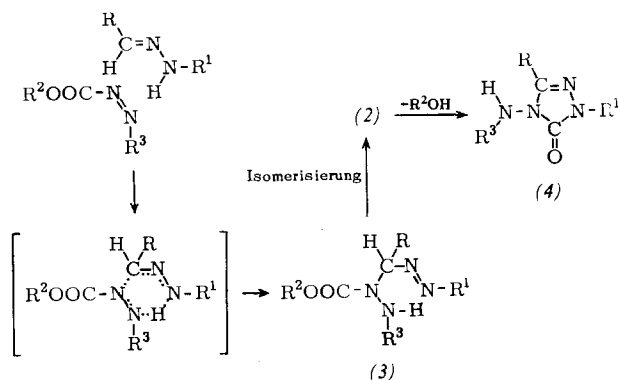
Chemisches Institut der Universität Würzburg

Bei der Umsetzung von Azodicarbonsäureestern oder Phenylazocarbonsäure-äthylester mit Aldehyd-phenylhydrazonen entstehen 1:1-Addukte, für die Tetrazan-Struktur (1) [2] und die Hydrazidin-Struktur (2) [3] vorgeschlagen wurde. Wir konnten durch UV-, IR- und ¹H-NMR-spektroskopische



Untersuchungen sowie durch die Synthese der bisher unbekannten Hydrazidine (2) (R³=COOR² oder C₆H₅) zeigen, daß den Addukten die Azohydrazino-Struktur (3) (R³=COOR² oder C₆H₅) zukommt.

Die Addukte zeigen bei ca. 400 m μ eine Bande, die nur dem n → π^* -Übergang der in (3) vorliegenden Azogruppierung, nicht jedoch der Tetrazan- oder Hydrazidin-Struktur zugeordnet werden kann (Tabelle). Ihre Extinktion entspricht der anderer Azoverbindungen. Weiter zeigt die Bande mit wachsender DK des Lösungsmittels die für einen n → π^* -Übergang zu erwartende Verschiebung ins Kürzerwellige. Die IR-Spektren weisen entsprechend Struktur (3) nur eine NH-Bande auf. Die ¹H-NMR-Spektren der Substanzen (3a) und (3g) enthalten ein Signal bei τ = 3,17 bzw. 3,19 ppm, das dem Benzyl-H-Atom von (3) entspricht. Bei der Hydrierung von (3a) mit Diimin, die nur an der N=N-Bindung von Struktur (3), nicht jedoch an der C=N- oder N=N-Bindung von (2) bzw. (1) angreifen kann [4], erhält man Benzaldehyd-phenylhydrazon und Hydrazindicarbonsäure-diäthylester, was gleichfalls Struktur (3) beweist.



Die Azohydrazino-Verbindungen (3) (R³=COOR² oder C₆H₅) lassen sich zu den Hydrazidinen (2) (R³=COOR² oder C₆H₅) isomerisieren: Sie werden bei Raumtemperatur in wenig Pyridin gelöst, dieses nach einigen Minuten im Hochvakuum abgesaugt und das verbleibende Öl durch Anreiben mit Ligroin zur Kristallisation gebracht. Die Hydrazidine (2) sind instabil und gehen beim Erwärmen in Lösung und beim Behandeln mit Säure oder Lauge unter Alkohol-Abspaltung in die Dihydrotriazol-Derivate (4) [3] über. Ihre Struktur ergibt sich aus der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem IR-Spektrum, das die für (2) zu erwartenden zwei NH-Banden zeigt (Tabelle).

Eingegangen am 29. Juni 1964 [Z 776]

[1] H.-D. Rupp, Teil der Dissertation, Universität Würzburg, 1964.

[2] M. Busch, H. Müller u. E. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1600 (1923).

[3] B. T. Gillis u. F. A. Danther, J. org. Chemistry 27, 4001 (1962).

[4] Vgl. die Zusammenfassung von S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem., im Druck.