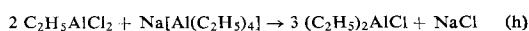


weiteres Sesquichlorid zu, so wird es vom $\text{Na}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ dehalogeniert. Zuerst reagiert $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$



und dann Diäthylaluminiumchlorid nach Gleichung (g).

Eingegangen am 1. Juli 1964 [Z 769]

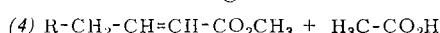
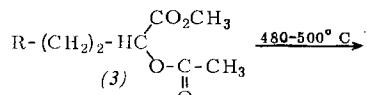
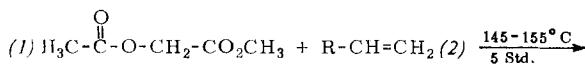
[1] A. v. Grosse u. J. M. Mavity, J. org. Chemistry 5, 110 (1940); Brit. Pat. 762200 (1956); 822971 (1959).

Radikalische Anlagerung von Acetoxyessigsäure-methylester an Olefine [1]

Von Dr. Ju. N. Ogibin und Dr. G. J. Nikischin

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

Uns gelang die Synthese von α,β -ungesättigten Alkencarbon-säure-estern (4) durch Pyrolyse von 2-Acetoxyalkancarbon-säureestern (3) [2], die aus Acetoxyessigsäure-methylester (1) und α -Olefinen (2) in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxyd dargestellt wurden. Das Molverhältnis (1):(2):Peroxyd betrug 10:1:0,25. Über Ausbeuten und Eigenschaften der Produkte informiert die Tabelle.



R	(3)		(4)	
	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-$	68	115/3	86	67-68/3 [b]
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_5-$	53	120-121/4		
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-$	66	182-183,5/5	80	117-118/1,5
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-$	63	174/4		
$\text{H}_3\text{CO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	47	189-190/4	85	144-145/2
$\text{HOH}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_8-$	40	165-167/2		
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	55	135/3	[c]	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2-$	30	111-113/2		

[a] Ausbeute bezogen auf die Vorstufe (3).

[b] 80 % trans-Isomer und 20 % cis-Isomer.

[c] Bei der Pyrolyse entsteht ein Gemisch aus Hexadiensäure-methylestern und Acetoxyhexensäure-methylestern.

Eingegangen am 15. Juni 1964 [Z 767]

[1] Vorangehende Arbeiten über die radikalische Anlagerung von Carbonsäuren an Olefine: G. J. Nikischin, Ju. N. Ogibin u. A.D. Petrow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1961, 1397, 1463; 1963, 1816.

[2] R. Burns, D. T. Jones u. P. D. Ritchie, J. chem. Soc. (London) 1935, 400.

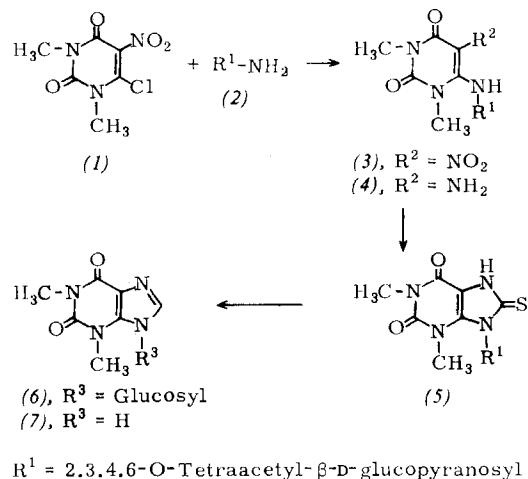
Synthese des ersten Theophyllin-N-9-glykosids

Von Dipl.-Chem. E. Bühler und Prof. Dr. W. Pfleiderer

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Infolge der Abschirmung des N-Atoms 9 durch die 3-Methylgruppe führen Alkylierungs- und Glykosidierungsreaktionen [1-3] am Theophyllin (7) stets zur Substitution an N-7.

Zur Synthese eines Theophyllin-N-9-glykosids haben wir daher 1,3-Dimethyl-4-chlor-5-nitouracil (1) [*] mit 1-Amino-2,3,4,6-O-tetraacetyl- β -D-glucopyranose (2) in Chloroform bei Zimmertemperatur zum 1,3-Dimethyl-5-nitro-4-(2',3',4',6'-



R¹ = 2,3,4,6-O-Tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl

O-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl-uracil (3) (Fp = 164-166 °C, $[\alpha]_{578}^{28} = -299$ °, Ausb. 46 %) umgesetzt.

Die Überführung in das 5-Amino-Derivat (4) gelang durch katalytische Reduktion mit Raney-Nickel/H₂. (4) ist labil und ließ sich nicht in reiner Form erhalten. Es wurde sofort mit CS₂ in Pyridin zur 1,3-Dimethyl-9-(2',3',4',6'-tetraacetyl- β -D-glucopyranosyl)-8-thiouracil (5) (Fp = 163-166 °C, $[\alpha]_{578}^{29} = +32,8$ °, Ausb. 10 %) cyclisiert. Die geringe Ausbeute bei der Ringschlußreaktion und die negativen Ergebnisse beim Versuch, (4) mit Orthoameisensäureester/Acetanhydrid oder Dimethylformamidacetal direkt in (6) zu überführen, zeigen, daß die räumliche Nachbarschaft von 3-Methylgruppe und Kohlenhydratrest aus sterischen Gründen der Imidazolbildung entgegenwirkt. Durch Entschwefelung von (5) mit Raney-Nickel und anschließende Entacetylierung mit methanolischem Ammoniak gelang es, das 9- β -D-Glucopyranosyl-theophyllin (6) (Fp = 218-220 °C, $[\alpha]_{578}^{25} = -42$ °, $\lambda_{\text{max}}^{238, 266 \text{ m}\mu, \text{log } \epsilon_{\text{max}}^{3,97, 3,96}$, Ausb. 32 %) zu erhalten. (6) ist das erste strukturell gesicherte Theophyllin-N-9-glykosid. Das in der Literatur [4] genannte 1,3-Dimethyl-xanthosin ist ein Gemisch von mindestens 5 Substanzen, in dem sich nach saurer Verseifung entgegen den Angaben des Autors kein Theophyllin nachweisen ließ. (6) liefert beim Kochen mit 1 N HCl schon nach 15 min Theophyllin (7) und Glucose, die papierchromatographisch und durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurden.

Eingegangen am 8. Juli 1964 [Z 777]

[1] E. Fischer u. B. Helferich, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 210 (1914).

[2] J. M. Gulland, E. R. Holiday u. T. F. Macrae, J. chem. Soc. (London) 1934, 1639.

[3] Y. Ishido u. T. Sato, Bull. chem. Soc. (Japan) 34, 1347 (1961); T. Sato, T. Simadate u. Y. Ishido, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 81, 1440, 1442 (1960); T. Simadate, ibid. 82, 1268, 1270 (1961).

[*] Für die Überlassung der Darstellungsvorschrift danken wir Dr. C. C. Cheng, Kansas City (USA).

[4] H. Bredereck, Chem. Ber. 80, 401 (1947).

Darstellung von Difluordiazin und zur Existenz von Chlorfluordiazin

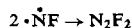
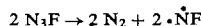
Von Dr. H. W. Roesky, Prof. Dr. O. Glemser und cand. chem. D. Bormann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die bekannten Verfahren zur Darstellung von Difluordiazin [1-5] sind entweder präparativ nicht ergiebig oder sehr gefährlich.

Wir fanden ein einfaches, ungefährliches Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen N_2F_2 (1-2 ml trans- N_2F_2 /Std.). Bei Raumtemperatur wird technisches Na-

triumazid (98–99 % rein) mit elementarem Fluor in einem Drehrohrreaktor aus Nickel umgesetzt. Das als Zwischenprodukt auftretende N_3F wird nicht isoliert, sondern in einer Nickelspirale durch Erhitzen auf 70–75 °C zersetzt, wobei gemäß



die Reaktion ohne Explosion über das Biradikal $\cdot\text{NF}$ zu N_2F_2 verläuft. Bei der thermischen Zersetzung des N_3F darf Fluor nicht im Überschuß vorhanden sein, da sonst N_2F_2 zu NF_3 fluoriert wird. Dies wird durch einen großen Überschuß von Natriumazid im Drehrohrreaktor verhindert. Zumischung von etwas Wasserdampf oder besser Fluorwasserstoff zum Fluorstrom erhöht die Ausbeute an N_2F_2 . Das mit etwas N_2O verunreinigte [6] Produkt zeigt im IR-Spektrum die charakteristische Bande von trans- N_2F_2 bei 995 cm^{-1} ; nach der Destillation im Hochvakuum wurde die Molmasse zu 66,5 bestimmt (berechnet für N_2F_2 : 66,0). Wird die Nickelspirale auf etwa 85 °C erhitzt, so tritt neben trans- auch cis- N_2F_2 [7] auf [8].

Mit Wasser schwach angefeuchtetes Natriumazid reagiert im Drehrohrreaktor bei Raumtemperatur mit Chlor zu Chlorazid, das in der Nickelschlange durch Erhitzen auf 110 °C vollständig zersetzt wird. Mischt man dem Chlorstrom Fluor zu ($\text{Cl}_2:\text{F}_2 = 1:1$) und bringt die Nickelschlange auf 120 °C, dann entsteht ein gasförmiges Produkt, das in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle zu einer festen Substanz kondensiert, deren Farbe wesentlich intensiver gelb als die von Chlorazid ist. Eine Reinigung war nicht möglich, da bei der Kondensation und Destillation im Hochvakuum heftige Explosionen auftraten. Das IR-Spektrum des gasförmigen Produktes zeigte neben den Banden von cis- und trans- N_2F_2 sowie von N_2O Banden bei 1540, 1060 und 670 cm^{-1} , die sich den $\nu_{\text{N}-\text{F}}$ -, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ - und $\nu_{\text{N}-\text{Cl}}$ -Frequenzen zuordnen lassen. Demnach liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit die neue Verbindung Chlorfluordiazin $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{Cl}$ vor.

Eingegangen am 9. Juli 1964 [Z 778]

[1] J. F. Haller, Dissertation, Cornell University, Ithaca, N.Y. (USA), 1942.

[2] US-Pat. 3 109 711 (15. Juni 1960), Erf.: E. A. Lawton u. D. Pilipovich.

[3] C. B. Colburn, F. A. Johnson, A. Kennedy, K. McCallum, L. C. Metzger u. C. O. Parker, J. Amer. chem. Soc. 81, 6397 (1959).

[4] M. Schmeisser u. P. Sartori, Angew. Chem. 71, 523 (1959).

[5] S. Morrow, P. D. Perry u. M. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 81, 6338 (1959).

[6] Wird dem Fluorstrom HF beigemischt, so ist der N_2O -Gehalt im Produkt gering.

[7] R. L. Kuczkowski u. E. Br. Wilson, J. chem. Physics 39, 1030 (1963).

[8] Auch beim Erhitzen von trans- N_2F_2 entsteht cis- N_2F_2 . Bei 285 °C liegt ein Gleichgewicht zwischen 13 % trans- und 87 % cis- N_2F_2 vor. Bei 300 °C zerfällt N_2F_2 in N_2 und F_2 [3].

Die Struktur des $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$

Von Prof. Dr. E. Thilo, Dr. K.-H. Jost und Dipl.-Chem. H. Worzala

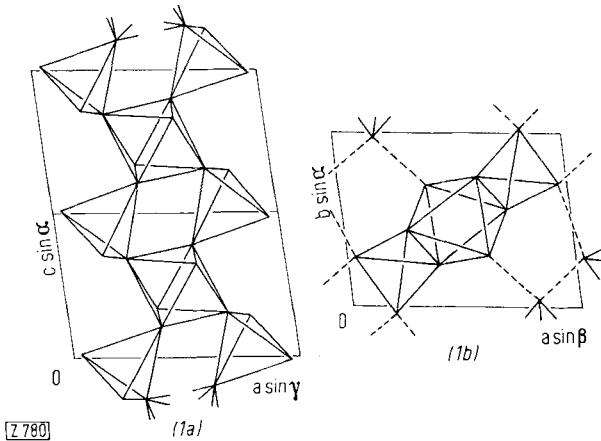
Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Das $\frac{5}{3}$ -Hydrat des Arsen(V)-oxyds, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ [1, 2], wurde röntgenographisch untersucht (Einkristalle der hygrokopischen Substanz in Markröhren eingeschmolzen). Die Dimensionen der Elementarzelle ergaben sich zu:

$$\begin{array}{ll} a = 7,31 \text{ \AA} & \alpha = 100^\circ \\ b = 5,73 \text{ \AA} & \beta = 98^\circ \quad \text{Dichte}_{\text{pykn.}} = 3,39 \text{ g/cm}^3 \\ c = 4,66 \text{ \AA} & \gamma = 100^\circ \end{array}$$

Sie entsprechen einem Zellinhalt von 1,5 Formeleinheiten (exp.: 1,45). Die Raumgruppe ist wahrscheinlich $\text{P} \bar{1}$, doch kann $\text{P} 1$ noch nicht völlig ausgeschlossen werden.

Es wurden Weißenberg-Aufnahmen der 0. und 1. Schichten um [100], [010] und [001] angefertigt, die Koordinaten der Arsenatome aus Patterson-Projektionen und die ungefähren Koordinaten der Sauerstoffatome aus normalen und verallgemeinerten Projektionen der Elektronendichteverteilung ermittelten. Die Verfeinerung der Koordinaten über Differenz-Elektronendichten führte für alle drei Projektionsrichtungen zu einem Reliability-Faktor $R = 0,13$ (unter Berücksichtigung der nicht beobachteten Reflexe). Genauere Intensitätsmessungen (integrierte Aufnahmen) für die $(kh0)$ -Reflexe führten zu $R = 0,10$.



(1a) Projektion in Richtung der b-Achse.
(1b) Projektion in Richtung der c-Achse.

Aus den Daten folgt, daß $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ hochmolekular ist und aus Arsen-Sauerstoff-Tetraedern und -Oktaedern besteht, die zu parallel z verlaufenden Bändern verknüpft sind (1a). Die Elementarzelle enthält zwei AsO_4 -Tetraeder und ein AsO_6 -Oktaeder. Jedes AsO_4 -Tetraeder ist mit zwei AsO_6 -Oktaedern, das AsO_6 -Oktaeder mit vier AsO_4 -Tetraedern verknüpft und die Bänder sind durch Wasserstoffbrücken [gestrichelte Linien in (1b)] verbunden.

Der mittlere As–O-Abstand beträgt im AsO_4 -Tetraeder 1,70 Å, im AsO_6 -Oktaeder 1,82 Å, der mittlere Valenzwinkel As–O–As am Brückensauerstoff 127°, der Winkel zwischen Oktaederebene und Oktaederdiagonale 87°. Die Längen der Wasserstoffbrücken (5 pro Elementarzelle) liegen zwischen 2,53 Å und 2,78 Å.

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \frac{5}{3} \text{H}_2\text{O}$ ist danach eine hochmolekulare Verbindung definierter Zusammensetzung und nicht eine Triarsensäure $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$.

Die Struktur wird weiter verfeinert.

Eingegangen am 10. Juli 1964 [Z 780]

[1] V. Auger, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 146, 585 (1908).

[2] A. Simon u. E. Thaler, Z. anorg. allg. Chem. 161, 143 (1927); 246, 19 (1941).

Umsetzung von disubstituierten Cyanamiden mit Phosgen und Oxalylchlorid

Von Dr. K. Bredereck und Dipl.-Chem. R. Richter

Institut für Textilchemie und Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Es ist bekannt, daß sich Säurechloride, z. B. Benzoylchlorid, an die Molekülverbindungen aus Nitrilen und elektrophilen Metallchloriden zu N-Acylnitrilium-Salzen addieren [1]. Wir fanden, daß Phosgen besonders glatt und ohne Katalyse durch Metallchloride mit disubstituierten Cyanamiden rea-