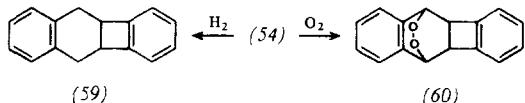


(56) nicht abgefangen werden kann; man isoliert vielmehr das Stabilisierungsprodukt (57). (57) war das erste isolierte Derivat des Bicyclo[4.2.0]octatriens (siehe auch [40]); es kann anscheinend nicht zum Achtring (58) isomerisieren, da dabei wieder ein ortho-chinoider Benzolring auftrete (siehe Abschn. II.C.3).



Wie gespannt das System aus drei kondensierten Vierringen ist, sieht man auch aus den Reaktionen von (54) mit Wasserstoff zum Bicyclooctadien (59) und mit Sauerstoff zum Endoperoxyd (60) [49].

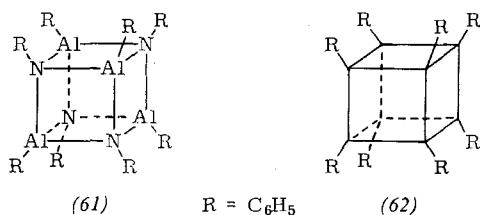
5. Cuban

Nachdem Reaktionen, die zum Quadricyclen (9), zum Prisman (10a) und zum Pentacyclus (32) führen, gelungen waren, schien auch das Cuban-Gerüst aus einem endo-Tricyclooctadien wie (48a) möglich. Aber weder durch Belichten noch unter einigen tausend Atmosphären Druck konnte dieser Tricyclus in das Cuban übergeführt werden [38]. Die erste Verbindung, welcher mit Sicherheit nach der Röntgenanalyse die Cuban-Struktur zugrundeliegt, war der Octaphenyl-Al-N-Cubus (61) [52].

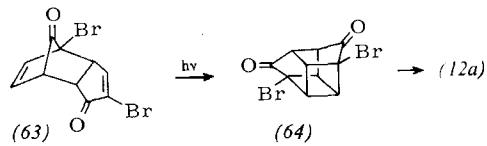
Nach Freedman [24, 39, 53] schien auch das Dimere des Tetraphenylcyclobutadiens ($F_p = 430^\circ\text{C}$) Octaphenylcuban-Struktur (62) zu haben. Die Verbindung erwies sich aber kürzlich als Octaphenylcyclooctatetraen [24a].

[52] J. I. Jones u. W. S. McDonald, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 366, 382; Angew. Chem. 75, 1030 (1963).

[53] H. H. Freedman, J. Amer. chem. Soc. 83, 2194 (1961); J. org. Chemistry 27, 2298 (1962); H. H. Freedman u. A. M. Frantz jr.,



Das Cuban-Gerüst haben – wie erwähnt – Eaton und Cole synthetisiert [24b, 56]. Mit 50-proz. wässriger KOH geht der Pentacyclus (64) in die Cubandicarbonsäure (12a) über [Gesamtausbeute an (12a) aus dimerem Bromcyclopentadienon (63): 30 %].



Die Reaktion wird als Faworskii-Umlagerung nach dem Mechanismus der Semibenzilsäure-Umlagerung angenommen. Die bisher verfügbaren Daten (siehe z. B. Tabelle 1) sprechen für die angenommene Struktur dieses unter drastischen Bedingungen (kochende 50-proz. Kalilauge) entstandenen und leicht zugänglichen Cubanderivates. Auf die Ergebnisse der weiteren Untersuchung auch des Stammkohlenwasserstoffs C_8H_8 [54] darf man gespannt sein.

Herrn Professor Dr. R. Criegee danke ich herzlich für sein Interesse an dieser Zusammenfassung.

Eingegangen am 28. Januar 1964 [A 396]
Ergänzt am 6. August 1964.

J. Amer. chem. Soc. 84, 4165 (1962); H. H. Freedman u. G. S. Gohlke, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 249.

[54] Der reine Kohlenwasserstoff Cuban ist jetzt in Substanz dargestellt worden [P. F. Eaton u. T. W. Cole jr., J. Amer. Chem. Soc. 86, 3157 (1964)]. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestätigt [E. B. Fleischer, J. Amer. chem. Soc. 86, 3889 (1964)].

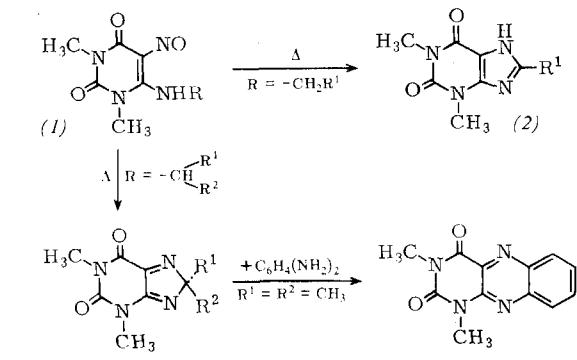
ZUSCHRIFTEN

8.8-Disubstituierte Xanthine, eine Gruppe neuartiger Purin-Derivate

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

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Die bei Schmelzpunktsbestimmungen [1–4] verschiedener 5-Nitroso-4-alkylaminouracile beobachtete Entfärbung oder Zersetzung geht, wie inzwischen auch von anderer Seite [5] gefunden wurde, auf eine Imidazol-Ringschlußreaktion zurück.



(3), $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$
(4), $R^1 + R^2 = -(\text{CH}_2)_n-$ $n = 4, 5, 6$

Wir fanden, daß für diese Reaktion (die beim trockenen Erhitzen oder bei kurzem Kochen in höhersiedenden Lösungsmitteln wie n-Butanol, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidin eintritt) stets die Anwesenheit eines Substituenten an N-3 oder eine Aktivierung der α -ständigen Methylengruppe in der 4-Alkylamino-Seitenkette notwendig ist.

Neuartige Purinderivate (3), (4) erhält man aus 1,3-Dimethyl-5-nitroso-4-aminouracilen, deren 4-Aminogruppe durch ein sekundäres C-Atom monosubstituiert ist. Beispiele zeigen die Formeln.

Die o-Chinonstruktur der 8,8-disubstituierten Theophyllinderivate (3) und (4) ließ erwarten, daß diese Verbindungen maskierte Alloxan-Abkömmlinge seien. Entsprechend liefert

| Substanz | F_p [°C] | Ausb. [%] | pK_a [a] | UV-Absorption [b] | Molekülart [c] | bei pH [d] | |
|--------------|------------|-----------|-----------------|--------------------------------------|------------------------------|------------|-------------|
| | | | | $\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ | $\log \epsilon_{\text{max}}$ | | |
| (3) | 140–142 | 74 | $0,08 \pm 0,09$ | 266 (306) 253; 302 | 3,90 (3,43) 3,76; 3,43 | K N | -1,9 5,0 |
| (4), $n = 4$ | 115–118 | 23 | $0,47 \pm 0,1$ | 267 (310) 245; 302 | 3,96 (3,54) 3,80; 3,42 | K N | -1,9 4,0 |
| (4), $n = 5$ | 108–109 | 73 | $0,30 \pm 0,06$ | 270 (305) 253; 300 | 3,96 (3,69) 3,83; 3,50 | K N | -1,9 5,0 |
| (4), $n = 6$ | 100–103 | 29 | $0,40 \pm 0,05$ | 266 (303) 250; 302 | 4,08 (3,72) 3,94; 3,55 | K N | -1,9 4,0 |

[a] Spektroskopisch bestimmt. — [b] Eingeklammerte Werte: Schultern. — [c] K = Kation, N = Neutralmolekül. — [d] Gemessen in H_2O .

die Umsetzung von (3) mit o-Phenyldiamin-hydrochlorid in wässriger Lösung ergibt das 1,3-Dimethylalloxazin (5).

Auf Grund der o-Chinonstruktur sind die langwelligen Absorptionsbanden der UV-Spektren von (3) und (4) gegenüber denen des Coffeins und Isocoffeins bathochrom verschoben. Die strukturbedingten schwach basischen Eigenschaften spiegeln sich in den sehr niedrigen basischen pK_a -Werten wieder.

Eingegangen am 20. November 1964 [Z 872]

[1] W. Pfleiderer u. K. Schünemann, Liebigs Ann. Chem. 612, 158 (1958).

[2] H. Wieland, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1956.

[3] W. Pfleiderer u. G. Nübel, Liebigs Ann. Chem. 647, 155 (1961).

[4] G. Nübel u. W. Pfleiderer, Chem. Ber. 95, 1605 (1962).

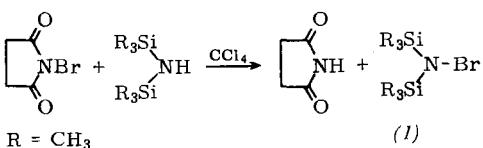
[5] H. Goldner, G. Dietz u. E. Carstens, Naturwissenschaften 51, 137 (1964); Belg. Pat. 616174; Chem. Abstr. 58, 6844 (1963).

N-Brom-hexamethyldisilazan [1]

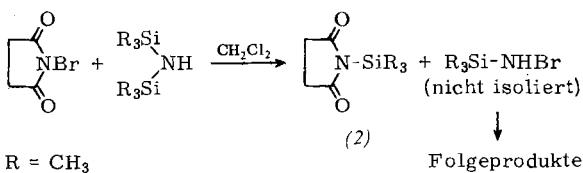
Von Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. F. Raschig

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Aus Hexamethyldisilazan mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen zwischen 0 und 25 °C entsteht N-Brom-hexamethyldisilazan (1) in ca. 60-proz. Ausbeute.



Überraschenderweise bildet sich in Aceton oder Methylenchlorid nicht (1), sondern – unter Spaltung der Si–N-Bindungen – N-Trimethylsilyl-succinimid (2) in 50- bis 70-proz. Ausbeute. N-Chlor- und N-Jod-succinimid reagieren auch in Tetrachlorkohlenstoff mit Hexamethyldisilazan zu (2).



Das zu erwartende N-Chlor-hexamethyldisilazan [2] bildet sich nicht; etwas N-Jod-hexamethyldisilazan [3, 4] konnte dagegen neben Stickstofftrijodid (Folgeprodukt) nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß sich (2) durch kationischen Austausch von Brom gegen die Trimethylsilylgruppe bildet, wogegen die Bildung von (1) in Analogie zur Allylbromierung mit N-Bromsuccinimid [5] radikalisch verläuft.

(1) ist eine braungelbe, nach Brom riechende Flüssigkeit; K_p (extrap.) = 176 °C/760 Torr; $\log p$ [Torr] = $-2326/T + 8,060$; Trouton-Konstante = 23,7 cal/Mol °C; Verdampfungswärme 10,6 kcal/Mol; $d^{21} = 1,13$; $n_D^{21} = 1,4580$. (1) ist thermisch stabiler als N-Chlor-hexamethyldisilazan [2], verhält sich aber chemisch ähnlich.

Eingegangen am 26. November 1964 [Z 865]

[1] 1. Mitteilung über Darstellung und Reaktionsweisen der N-Halogensilylamine.

[2] N. Wiberg u. A. Gieren, Angew. Chem. 74, 942 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 664 (1962); N. Wiberg u. F. Raschig, Angew. Chem. 76, 614 (1964).

[3] Vgl. U. Wannagat, Angew. Chem. 75, 173 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 161 (1963).

[4] Zum Vergleich stellten wir uns N-Jod-hexamethyldisilazan aus Lithium-hexamethyldisilazan und Jod(I)-chlorid in Pentan bei ~ 50 °C dar: braunrote, sehr hydrolyseempfindliche (Vorsicht! Es bildet sich Stickstofftrijodid) Flüssigkeit, $K_p = 62$ °C/5 Torr.

[5] Vgl. L. Horner, Angew. Chem. 71, 349 (1959).

Organometallverbindungen von Cobaloximen und vom Vitamin B₁₂

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. G. Kraler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bis-dimethylglyoximato-Co(III)-Verbindungen vom Typ X-(CoD₂H₂)B [1] (X z. B. Halogen, B = Base, D = Dianion des Dimethylglyoxims) sind koordinationschemische Analoga des Vitamins B₁₂ und werden von uns als „Cobaloxime“ bezeichnet [2]. Bei der Reduktion (z. B. mit NaBH₄ in Methanol) entstehen blaue bis blaugrüne, dem Vitamin B_{12s} entsprechende Verbindungen („Cobaloxims“), die als hydrolysierte Salze der schwachen Säure H-Co(D₂H₂)B aufzufassen sind. Cobaloxim_s-Verbindungen reagieren mit Alkylierungsmitteln unter Bildung von Organocobaloximen R-(CoD₂H₂)B; mit Alkylmetallhalogeniden R_nMX erhält man kristalline Komplexe der Zusammensetzung R_nM-(CoD₂H₂)B, wobei M z. B. Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi sein kann (Tabelle!). Die Verbindungen sind mit einigen Ausnahmen gegen Sauerstoff beständig, in organischen Medien wie CH₂Cl₂, CHCl₃, Benzol und Aceton löslich und gegen Alkalien resistent. Von starken Säuren werden sie dagegen zersetzt.

| Verbindung [3] | Verhalten beim Erhitzen [4] | Farbe |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------|
| (C ₆ H ₅) ₃ Si-(Co)-Py | Zers. bei ca. 135–145 °C | gelborange |
| (C ₆ H ₅) ₃ Ge-(Co)-Py | Zers. bei 172–180 °C | orange |
| (C ₆ H ₅) ₃ Sn-(Co)-Py | Zers. bei 194 °C | rotorange |
| (C ₆ H ₅) ₃ Pb-(Co)-Py | Zers. bei 190–195 °C | dunkelbrau |
| (C ₆ H ₅) ₃ Pb-(Co)-P(n-C ₄ H ₉) ₃ | Fp = 167–168 °C | braun |
| (C ₆ H ₅) ₃ Sn-(Co)-P(n-C ₄ H ₉) ₃ | Fp = 145–147 °C | orange |
| (C ₆ H ₅) ₃ Sn-(Co)-Sb(CH ₃) ₃ | Zers. bei 164–168 °C | rotorange |
| (C ₆ H ₅) ₂ Sb-(Co)-Py | Zers. bei 185–195 °C | braun |
| (C ₆ H ₅) ₂ Bi-(Co)-Py | Zers. bei ca. 225–230 °C | braun |
| (CH ₃) ₃ Sn-(Co)-Py | Zers. bei 172–178 °C | rot |

Die Anwesenheit der M–Co-Bindungen in den Komplexen geht aus der Elementaranalyse und aus Abbaureaktionen hervor, die sowohl oxydativ (z. B. mit Br₂) als auch reduktiv (z. B. mit NaBH₄) unter Spaltung der M–Co-Bindung ablaufen. Die thermische Beständigkeit der Verbindungen mit Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe nimmt im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht des Elementes zu. So gelang es z. B. noch nicht, ein Trityl-cobaloxim zu isolieren. Triphenylsilyl-pyridinato-cobaloxim ist sehr luftempfindlich und zerfällt sich bei tieferer Temperatur als die analogen Verbindungen mit Ge, Sn, Pb. Die Stabilität der Komplexe hängt darüber hinaus noch von der Basenkomponente B und der effektiven Ligandenstärke der Dioxim-Stickstoffatome ab. Vitamin B_{12s} verhält sich ähnlich dem Cobaloxim_s. Die bei der Reaktion von Vitamin B_{12s} mit Trialkylzinn- und Dialkylarsen-halogeniden entstehenden Produkte erwiesen sich jedoch als außerordentlich sauerstoff-empfindlich und konnten noch nicht in Substanz gefaßt werden.

Eingegangen am 23. November 1964 [Z 864]

[1] L. Tschugaeff, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3498 (1907).

[2] G. N. Schrauzer u. J. Kohnle, Chem. Ber. 97, 3056 (1964).

[3] (Co) = Abkürzung für (CoD₂H₂); Py = Pyridin.

[4] Die Zersetzungspunkte sind häufig nur schwer erkennbar und hängen von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.