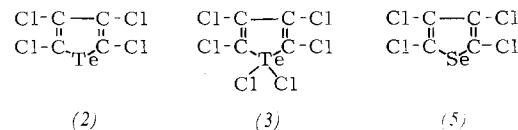


Darstellung von Tetrachlortellurophen und Tetrachlorselenophen

Von Dr. W. Mack

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Das Ringsystem des Tellurophen ist bisher nur durch die Synthese des Tetraphenylderivates bekannt geworden [1]. Durch Reaktion von Hexachlor-1,3-butadien (1) mit Tellur konnte nunmehr auch Tetrachlortellurophen (2) dargestellt werden.



(2) (3) (5)

Ausgangsmaterial	λ_{\max} [m μ]	Lösungsmittel	λ_{\max} des Addukts [m μ][b]
(1a), R=R ² =H, R ¹ =C ₂ H ₅ [1]	245	Dioxan	[a]
(1b), R=R ¹ =CH ₃ , R ² =H [1]	244	Dioxan	[a]
(1c), R=R ¹ =R ² =CH ₃ [1]	247	Dioxan	[a]
(2a), R=O ²⁻ [2]	248, 347	Dioxan	[a]
(2b), R=CH ₃	317	Acetonitril	331, 538, 584
(3)	263	Äthanol	290-300

[a] Die Lösung absorbiert bei der gleichen Wellenlänge wie die Ausgangslösung, jedoch mit einer um 90 % geringeren Intensität.

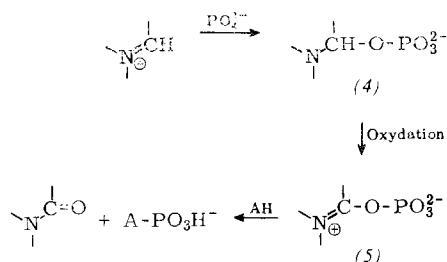
[b] Nach 24 Std.

Die Absorptionsänderungen sind teilweise bereits nach einer Stunde vollständig. Addukte mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften bilden sich aus (1)-(3) auch mit anderen anorganischen Ionen [1,3].

Die Phosphat-Addukte ließen sich bisher nicht isolieren. Bei den Pyrrolin-1-oxyden (1) scheint die Adduktbildung reversibel zu sein, denn nach Verdünnen der Lösungen mit wasserfreiem Lösungsmittel oder mit Wasser findet man wieder die UV-Absorption der Ausgangslösung.

Verwendet man zur Adduktbildung einen zweifachen Überschuss an Phosphat und oxydiert anschließend, z. B. mit Br₂ oder KMnO₄ bei Raumtemperatur, so läßt sich Pyrophosphat (nach [4] bestimmt) in einer Ausbeute bis zu 25 % nachweisen. Verwendet man zur Adduktbildung nur stöchiometrische Mengen Phosphat, so lassen sich andere Substrate mit den Addukten oxydativ phosphorylieren: Aus Bis-(tetra-n-butylammonium)-monophenylphosphat, KMnO₄ als Oxydationsmittel und dem Phosphat-Addukt von (1b) entsteht Monophenylpyrophosphat mit 25-proz. Ausbeute. Ein Zussatz von Brom zur Lösung des Phosphat-Addukts von (3) in Äthanol gibt Monoäthylphosphat mit 10-proz. Ausbeute.

Diese Phosphorylierungen dürften wie folgt verlaufen (vgl. [5]):



Zu (5) analoge Imidoylphosphate sind als Phosphorylierungsmittel bekannt [6]. Ein (4) entsprechendes Nicotinadenin-dinucleotid-Derivat ist aus Mitochondrien isoliert worden [7].

Eingegangen am 5. Januar 1965, ergänzt am 27. Januar 1965 [Z 904]

[*] Gegenwärtige Anschrift: School of Molecular Sciences, University of Warwick, Coventry (England).

[1] R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland u. Sir Alexander Todd, J. chem. Soc. (London) 1959, 2094.

[2] M. Colonna u. A. Risaliti, Gazz. chim. ital. 83, 58 (1953).

[3] K. Wallenfels u. H. Schüly, Liebigs Ann. Chem. 621, 106 (1959).

[4] D. A. Usher, J. Chromatogr. 12, 252 (1963).

[5] J. A. Barltrop, P. W. Grubb u. B. Hesp, Nature (London) 199, 759 (1963).

[6] V. M. Clark, D. W. Hutchinson, A. J. Kirby u. S. G. Warren, Angew. Chem. 76, 704 (1964), dort Fußnoten [55]-[67]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 678 (1964).

[7] D. E. Griffiths, Federat. Proc. 22, 1064 (1963).

Feingepulvertes Tellur (0,3 Mol) wurde mit 0,6 Mol (1) 40 Std. bei 250 °C geschüttelt. Gebildetes Tellurtetrachlorid wurde mit konzentrierter Salzsäure entfernt. Die anschließende Destillation lieferte 13,1 g (2) [Ausbeute: 14 %] vom Kp = 31 °C/0,02 Torr. Aus Methanol kristallisierten gelbe Nadeln vom Fp = 49 °C. λ_{\max} = 295 m μ , log ε = 4,05 in Cyclohexan. IR-Spektrum: 695 (m), 805 (s), 1000 (m); 1230 (s) und 1490 (m) cm⁻¹ [2].

Tetrachlortellurophen nimmt leicht 1 Mol Chlor auf und liefert dabei quantitativ Hexachlortellurophen (3), hellgelbe Kristalle vom Fp = 200 °C. Beim Schütteln einer Suspension von (3) in Benzol mit wässriger Bisulfatlösung bildet sich (2) quantitativ zurück.

Im Gegensatz zu (2) zerfällt (3) unter der Einwirkung wässriger Lauge schnell in 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien (4), tellurige Säure und Chlorid. Diese Ringspaltung ist zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse beweisend für die Konstitution von (3) und (2). Auf Grund der Bildung aus (3) erscheint für (4), Fp = 51 °C, n_D²⁰ = 1,5438 [3], eine cis-cis-Konfiguration wahrscheinlich [4].

Analog zur Synthese von (2) ist auch das bisher unbekannte Tetrachlorselenophen (5) zugänglich [5]: Selen (0,3 Mol) wurde mit 0,3 Mol (1) 20 Std. bei 250 °C geschüttelt. Nach Eingießen in Aceton (Reduktion von Se₂Cl₂) wurden durch Destillation 25,8 g (5) [Ausbeute: 32 %] erhalten. Kp = 127 °C/15 Torr; aus Äthanol farblose Nadeln vom Fp = 35 °C. λ_{\max} = 266 m μ , log ε = 3,97 in Cyclohexen. IR-Spektrum: 740 (s), 843 (s), 1033 (m), 1270 (m) und 1510 (m) cm⁻¹ [2].

Eingegangen am 27. Januar 1965 [Z 906]

[1] E. A. Braye, W. Hübel u. J. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961); Ch. Courtot u. Mohammed-Gholi Bastani, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 203, 197 (1936); Chem. Abstr. 30, 71075 (1936).

[2] m = mittel, s = stark.

[3] A. Roedig u. R. Kloss, Liebigs Ann. Chem. 612, 1 (1958).

[4] Vgl. dazu H. H. Freedman, J. org. Chemistry 27, 2298 (1962).

[5] Dem von H. V. A. Briscoe u. I. B. Peel, J. chem. Soc. (London) 1928, 1747, beschriebenen Tetrachlorselenophen kommt nach H. Sugimoto u. S. Umezawa, Bull. chem. Soc. Japan 11, 157 (1936); Chem. Abstr. 30, 59819 (1936), nicht diese Struktur zu.

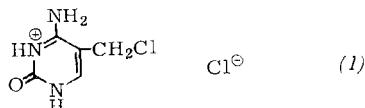
Synthese und Eigenschaften von 5-Chlormethyl-cytosin

Von Priv.-Doz. Dr. Dr. R. Brossmer und E. Röhm

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Reaktionsfähige Chlormethyl-Derivate von natürlich vorkommenden Pyrimidinbasen waren bisher nur in der Uracil-Reihe bekannt.

Aus 5-Hydroxymethyl-cytosin oder dessen Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Tetrahydro-



thiophen-1,1-dioxyd [1] das graustichige, kristallisierte Hydrochlorid von 5-Chlormethyl-cytosin (1) in 95-proz. Ausbeute (Fp über 300 °C).

Aus Analogiegründen und auf Grund IR-spektroskopischer Vergleiche nehmen wir die Protonierung am basischen Ring-Stickstoff an. Die freie Base von (1) lässt sich wegen der Reaktionsfreudigkeit der Verbindung nur schwer darstellen. Beweise für die Struktur (1) sind die Elementaranalyse, chemische Reaktionen sowie das IR-Spektrum [die 7 stärksten Banden nach abnehmender Intensität geordnet: 1665, 1725, 2855 (im Bereich einer Gruppe bei 3280–2740), 1215, 1235, 1600, 760 cm⁻¹; die für den Alkohol typische Bande bei 1025 cm⁻¹ fehlt].

Das allylständige Chloratom lässt sich mit Verbindungen, die nucleophile Gruppen enthalten, unter milden Bedingungen und zumeist in guter Ausbeute umsetzen, z. B. zu Äthern, Thioäthern, Aminen oder Estern [2]. So erhält man Äther durch Erwärmen von (1) in den entsprechenden Alkoholen oder Phenolen oder durch Reaktion mit deren Alkaliverbindungen. Amine setzen sich mit (1) oft schon bei Raumtemperatur in Aceton um. So gelingt es, verschiedene Substanzen über eine Methylenbrücke mit dem Cytosinkern zu verknüpfen, der als niedermolekularer Träger (mobile carrier) wirken kann.

Eingegangen am 1. Februar 1965 [Z 911]

[1] Dieses Lösungsmittel hat sich auch für andere Reaktionen bewährt. Seine Eigenschaften (stark polar, chemisch und thermisch stabil, mischbar mit H₂O und organ. Lösungsmitteln) lassen es für verschiedene Gebiete der Nucleinsäurechemie geeignet erscheinen.

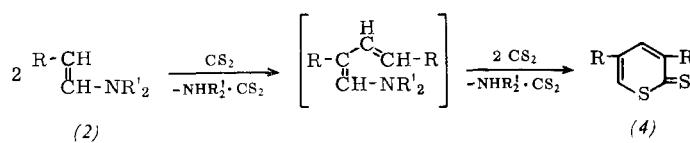
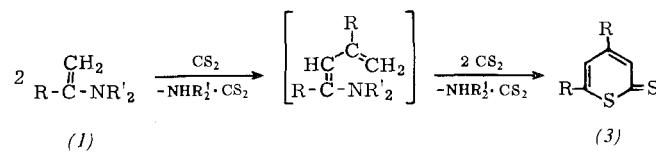
[2] Vorgetragen auf der Herbsttagung der Deutschen Gesellschaft für Physiologische Chemie in Köln, 22.–24. Oktober 1964.

α-Dithiopyrone aus Enaminen und Schwefelkohlenstoff [1]

Von Prof. Dr. Roland Mayer und Dipl.-Chem. J. Wehl

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Schwefelkohlenstoff reagiert mit Enaminen des Typs (1) oder (2) bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur zu α-Dithiopyronen. Enamine (1) ergeben in der Regel 4,6-disubstituierte und Enamine (2) 3,5-disubstituierte α-Dithiopyrone [(3) bzw. (4)]. Die Ausbeuten sind wechselnd, liegen aber meist über 50%.



Analog reagieren die als Zwischenstufen angegebenen Dienamine geeigneter sterischer Anordnung. So wird auch der Grundkörper [2] aus cis-1-Amino-1,3-butadien zugänglich [3]. Beispiel: Zur Synthese von 4,6-Diphenyl-α-dithiopyron (3), R = C₆H₅, werden 100 g N-Pyrrolidinyl-1-phenyläthen (1), R = C₆H₅, NR'₂ = N-Pyrrolidinyl, in 200 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und innerhalb von 10 min (anfänglich bei 60 °C) unter Rühren mit 200 ml Schwefelkohlenstoff versetzt. Man röhrt noch 1 Std., destilliert überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab, verröhrt mit 200 ml Methanol/Wasser (1:4) und ex-

trahiert (3) aus der dunkelroten Schmiede mit Chloroform. Ausbeute 60–68 g (74–84%). Aus Dioxan/Methanol erhält man glänzende rote Nadeln, Fp = 123 °C, λ_{max} (in Äthanol): 245 mμ (log ε = 4,16), 308 (4,17), 47 (3,64).

Eingegangen am 4. Februar 1965 [Z 913]

[1] 50. Mitteilung über Schwefelheterocyclen und Vorstufen. – 47. Mitteilung: *J. Faust u. R. Mayer, Liebigs Ann. Chem.*, im Druck. – Die 48. Mitteilung [R. Mayer u. J. Wehl, *Angew. Chem.* 76, 861 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 705 (1964)] und die 49. Mitteilung [P. Rosmus u. R. Mayer, *Z. Chem.* 4, 426 (1964)] sind als solche nicht gekennzeichnet.

[2] R. Mayer u. P. Fischer, *Chem. Ber.* 95, 1307 (1962).

[3] R. Mayer u. G. Laban, unveröffentlicht.

Isonitril-cyclopentadienyl-Komplexe der Lanthaniden

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. Hartmut Fischer

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Durch Umsetzung der Tricyclopentadienyl-Verbindungen von Lanthaniden mit Cyclohexylisonitril in Benzol bei ca. 20 °C wurden neuartige Komplexe der Zusammensetzung M(C₅H₅)₃CNC₆H₁₁ erhalten. In diesen ist erstmals Isonitril an Seltenerdmetalle gebunden und eine stabile Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung zu solchen Metallen gebildet worden.

Bisher konnten grünes Yb(C₅H₅)₃CNC₆H₁₁, Fp = 167 °C (1), gelbes Ho(C₅H₅)₃CNC₆H₁₁, Fp = 165 °C (2) und farbloses Tb(C₅H₅)₃CNC₆H₁₁, Fp = 162 °C (3), analysenrein isoliert werden. Die kristallinen, im Hochvakuum bei 150 bis 160 °C sublimierbaren Substanzen, die sich in Benzol und Äthern gut, in Pentan und Hexan hingegen nur wenig lösen, werden durch Wasser und Sauerstoff rasch zerstört, thermisch sind sie jedoch recht beständig; die Schmelzen zersetzen sich erst oberhalb 240 °C.

Die IR-Spektren aller drei Verbindungen, aufgenommen in Nujol/Hostaflon, sind einander außerordentlich ähnlich. Sie zeigen erwartungsgemäß nur eine scharfe ν_{CN}-Bande bei 2205 cm⁻¹ (die ν_{CN}-Bande des freien Liganden liegt bei 2130 cm⁻¹). Außerdem treten Absorbtionen bei 3077, 1449, 1014 und 787/759 cm⁻¹ auf, die den ν_{CH}-, ω_{CC}-, δ_{CH}- und γ_{CH}-Schwingungen der symmetrischen Fünfringe zuzuordnen sind.

Alle drei Verbindungen sind paramagnetisch; die magnetischen Momente wurden durch Suszeptibilitätsmessungen in benzolischer Lösung nach der NMR-Methode [1, 2] für (1) zu μ_{eff} = 4,5 B. M., für (2) zu μ_{eff} = 10,6 B. M. und für (3) zu μ_{eff} = 10,1 B. M. bestimmt.

Eingegangen am 2. Februar 1965 [Z 907]

[1] D. E. Evans, *J. chem. Soc. (London)* 1959, 2003.

[2] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzhans, *J. organomet. Chemistry* 1, 208 (1964).

Synthese von Phenyliminobenzyl- und Benzoylphosphonsäureestern durch Michaelis-Arbusow-Reaktion mit aromatischen Imidsäurechloriden

Von Prof. Dr. G. Hilgetag, Dipl.-Chem. K. Zieloff und Dr. H. Paul

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität zu Berlin

Durch Umsetzung von N-Phenyl-benzimidäurechloriden mit Trialkylphosphiten haben wir Phenyliminobenzylphosphonsäure-dialkylester (1) dargestellt.

