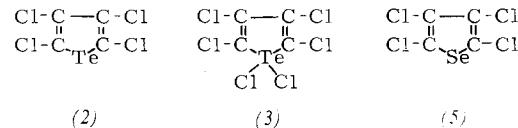


Darstellung von Tetrachlortellurophen und Tetrachlorselenophen

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.

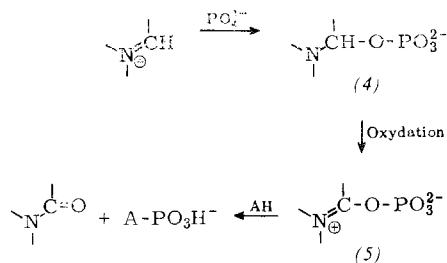
[b] Nach 24 Std.

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 Cyclohexan. 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. Hübels 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, 7107s (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-