

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.

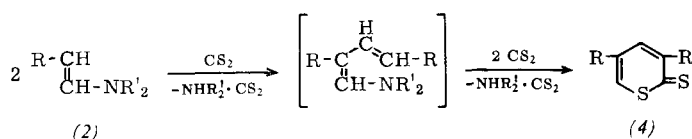
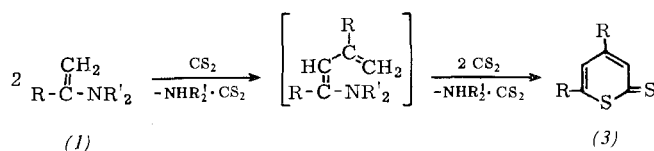
[2] Vorgetragen auf der Herbsttagung der Deutschen Gesellschaft für Physiologische Chemie in Köln, 22.–24. Oktober 1964.

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-Pyrrolidinyll-1-phenyläthen (1), R = C₆H₅, NR'₂ = N-Pyrrolidinyll, in 200 ml wasserfreiem Dioxan gelöst und innerhalb von 10 min (anfänglich bei 60 °C) unter Rühren mit 200 ml Schwefelkohlenstoff versetzt. Man rührt noch 1 Std., destilliert überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab, verrührt mit 200 ml Methanol/Wasser (1:4) und ex-

trahiert (3) aus der dunkelroten Schmiere mit Chloroform. Ausbeute 60–68 g (74–84 %). Aus Dioxan/Methanol erhält man glänzende rote Nadeln, Fp = 123 °C, λ_{max} (in Äthanol): 245 m μ (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/Hostafon, 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 Absorptionen 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.

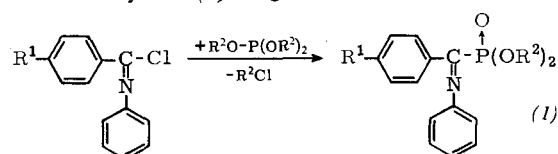
[2] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzhaus, J. organomet. Chemistry 1, 208 (1964).

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

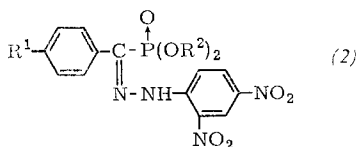
Durch Umsetzung von N-Phenyl-benzimidsäurechloriden mit Trialkylphosphiten haben wir Phenyliminobenzylphosphonsäure-dialkylester (1) dargestellt.



Triäthyl-, Tri-n-propyl-, Triisopropyl- und Tri-n-butylphosphit reagieren mit N-Phenyl-benzimidzäurechlorid oder seinen p-Methyl-, p-Chlor-, p-Brom-, p-Methoxy- und p-Nitro-Derivaten bei 130–160 °C; Trimethylphosphit schon bei 110 bis 130 °C. Die Azomethine (1) sind gelbe Öle, von denen nur (1a)–(1e) durch Destillation im Hochvakuum analysenrein erhalten werden konnten.

	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰	Ausb. [%]
(1a)	H	C ₂ H ₅	151–152/0,1	1,5626	75
(1b)	H	C ₃ H ₇	157,5–158/0,03	1,5558	65
(1c)	H	C ₄ H ₉	170–171/0,04	1,5460	74
(1d)	CH ₃	C ₂ H ₅	159/0,03	1,5661	63
(1e)	Cl	C ₂ H ₅	155/0,005	1,5742	74

Es gelang jedoch ausnahmslos, die Verbindungen (1) mit verd. Schwefelsäure bei 50 °C in Anilin und die Benzoylphosphonsäureester zu spalten, die als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2) isoliert wurden.



R ²	Fp [°C]	R ²	Fp [°C]
R¹ = H			
CH ₃	189,5–191	CH ₃	198–200
C ₂ H ₅	171–172	C ₂ H ₅	177–178
C ₃ H ₇	142,5–145,5	C ₃ H ₇	113,5–115
i-C ₃ H ₇	150–152	i-C ₃ H ₇	140,5–141,5
C ₄ H ₉	113–114,5	C ₄ H ₉	139,5–140,5
R¹ = CH₃			
CH ₃	190–192	CH ₃	190–192
C ₂ H ₅	180–181	C ₂ H ₅	203,5–206,5
C ₃ H ₇	132–133	C ₃ H ₇	154–156
C ₄ H ₉	117–118	C ₄ H ₉	137,5–139
R¹ = Br			
CH ₃	198,5–200	CH ₃	221–224 (Zers.)
C ₂ H ₅	201–203	C ₂ H ₅	176–177,5
C ₃ H ₇	131,5–133,5	C ₃ H ₇	177–179
i-C ₃ H ₇	148–150	i-C ₃ H ₇	174 (Zers.)
C ₄ H ₉	116,5–118	C ₄ H ₉	127,5–129
R¹ = NO₂			

Analog reagiert N-Methyl-benzimidzäurechlorid mit Trialkylphosphiten zu schwach grüngelben Azomethinen, aus denen man durch Hydrolyse und Kondensation mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in wäβrigem, schwefelsaurem Äthanol (Eintopfverfahren) 2,4-Dinitrophenylhydrazone (2), R¹ = H, erhält.

Nach diesen Untersuchungen ist die Michaelis-Arbusow-Reaktion allgemein auf aromatische Imidsäurechloride anwendbar, wofür unseres Wissens bisher nur ein Beispiel [1] bekannt war.

Eingegangen am 5. Februar 1965 [Z 912]

[1] N. Kreutzkamp u. G. Cordes, Liebigs Ann. Chem. 623, 103 (1959).

Synthese von Cyclopropanolen aus Cyclopropyl-β-chloräthyläthern

Von Dr. J. Paust und Prof. Dr. U. Schöllkopf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Setzt man Dichlormethyl-β-chloräthyläther [1] in Gegenwart von Olefinen mit Methylolithium/Lithiumjodid [2] um [3], so bilden sich Cyclopropyl-β-chloräthyläther. Diese lassen sich auf zwei Wegen leicht in Cyclopropanole [4] überführen: a) indem man sie mit Basen behandelt und die resultierenden Cyclopropyl-vinyläther sauer hydrolysiert, oder b) indem man

Olefin	Cyclopropanol	Kp [°C/Torr]	Ausb. [a] [%]
Isobuten	2,2-Dimethyl-cyclopropanol	65–70/80	a) 71 b) 92
Tetramethyl-äthylen	2,2,3,3-Tetramethyl-cyclopropanol	54–56/13	a) 61 b) 90
Cyclohexen	exo/endo-7-Hydroxybicyclo[4.1.0]heptan	83–86/13	a) 57 b) 94
Cycloocten	exo/endo-9-Hydroxybicyclo[6.1.0]nonan	75–79/0,6	b) 91

[a] Bezogen auf Cyclopropyl-β-chloräthyläther.

sie mit Butyllithium reagieren läßt und die entstehenden Lithium-cyclopropanolate [5] hydrolysiert.

7-Hydroxybicyclo[4.1.0]heptan

Nach Methode a): Zu 80 g geschmolzenem Kaliumhydroxyd (Ölbad, 250 °C) wurden unter Rühren in ca. 45 min 20 g exo/endo-7-Bicyclo[4.1.0]heptyl-β-chloräthyläther getropft und der entstehende Vinyläther (Ausb. 63 %, Kp = 56–59 °C/13 Torr) gleichzeitig über eine 15 cm lange Kolonne abdestilliert. Dieses Produkt tropfte man in 10 min bei 50 °C zu einer Mischung von 150 ml Glykoldimethyläther und 150 ml 0,3 N Schwefelsäure. Dann wurde mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und ausgeäthert.

Nach Methode b): Zu einer Lösung von 10 g exo/endo-7-Bicyclo[4.1.0]heptyl-β-chloräthyläther in 50 ml Äther tropfte man bei Zimmertemperatur bis zum positiven Gilman-Test [6] 130 ml 1 N Butyllithium-Äther-Lösung. Dann wurde in 400 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und ausgeäthert.

Eingegangen am 10. Februar 1965 [Z 915]

[1] Hergestellt nach H. Gross, A. Rieche u. E. Höft, Chem. Ber. 91, 654 (1958).

[2] Bereitet aus Methyljodid und Lithium in Äther. [Nach H. Gilman, E. A. Zöllinger u. W. Selby, J. Amer. chem. Soc. 55, 1252 (1933)].

[3] U. Schöllkopf u. J. Paust, Angew. Chem. 75, 670 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 397 (1963).

[4] Andere Synthese von Cyclopropanolen: C. H. De Puy, G. M. Dappen, K. H. Eilers u. R. A. Klein, J. org. Chemistry 29, 2813 (1964); dort weitere Literatur.

[5] Diese Reaktion verläuft offenbar nicht über Cyclopropylvinyläther.

[6] H. Gilman u. F. Schulze, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925).

Synthese von 3-Phenyl-, 3,4-Diphenyl- und 3-(β-Naphthyl)-1,2,5-thiadiazol

Von Dr. V. Bertini und Prof. Dr. P. Pino

Istituto di Chimica Organica, Facoltà di Scienze, Università di Pisa (Italien)

Unter den Methoden zur Synthese von Derivaten des 1,2,5-Thiadiazols [1] eignet sich keine zur Gewinnung von Arylderivaten.

Wir fanden, daß 3-Phenyl-1,2,5-thiadiazol (1) [Fp = 43 bis 44 °C] entsteht, wenn man S₄N₄ mit Äthylbenzol (Molverhältnis 1:5) 6 Std. unter Rückfluß kocht. Das Produkt wird durch Destillation (Kp = 90 °C/0,9 Torr) und durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Die Ausbeute beträgt 12,6 %, bezogen auf umgesetztes S₄N₄.

Analog erhält man aus S₄N₄ und Dibenzyl das 3,4-Diphenyl-1,2,5-thiadiazol (2) [Fp = 85–86 °C] mit einer Ausbeute von 6,5 %. Aus β-Äthyl-naphthalin und S₄N₄ entsteht 3-(β-Naphthyl)-1,2,5-thiadiazol (3) [Fp = 84–85 °C] mit 9-proz. Ausbeute. Das Produkt wird chromatographisch isoliert (Adsorbens: Al₂O₃; Elutionsmittel: Petroläther, Kp = 45–60 °C; Länge der Säule 40 cm, Durchmesser 1,15 cm bei einem An-