

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.

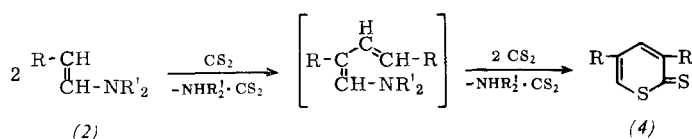
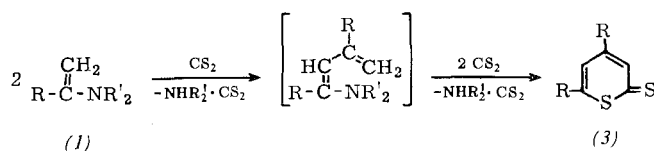
[2] Vorgetragen auf der Herbsttagung der Deutschen Gesellschaft für Physiologische Chemie in Köln, 22.–24. Oktober 1964.

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 zerfallen 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.

