

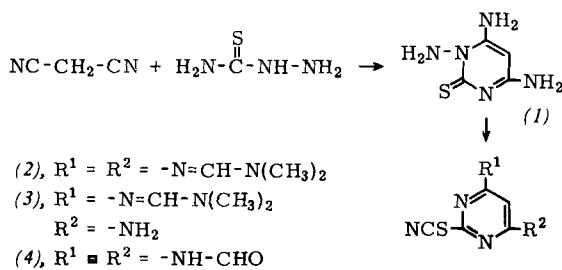
Bildung eines 2-Thiocyanatopyrimidins aus einem 1-Amino-2-thioxo-1,2-dihydropyrimidin und Dimethylformamid/Phosphoroxydchlorid

Von Prof. Dr. E. C. Taylor und Dr. R. W. Morrison, jr.

Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, New Jersey (USA)

Die Kondensation von Malonsäuredinitril mit Thiosemicarbazid in 2 M alkoholischer Natriumäthylat-Lösung ergibt 1,4,6-Triamino-2-thioxo-1,2-dihydropyrimidin (1), $F_p = 261^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 34 %. Behandelt man (1) bei Raumtemperatur zwei Stunden mit dem Dimethylformamid-Phosphoroxydchlorid-Komplex [1], so entsteht mit 65 % Ausbeute das 4,6-Bis-(dimethylaminomethylenamino)-2-thiocyanatopyrimidin (2). Um die bei $130\text{--}131,5^\circ\text{C}$ schmelzende Verbindung zu isolieren, gießt man das Reaktionsgemisch auf zerkleinertes Eis, bringt den pH-Wert mit 6 N NaOH auf 7, filtriert rasch und kristallisiert den getrockneten Niederschlag aus Aceton/Hexan um.

Für die Struktur (2) sprechen die Elementaranalyse, eine starke, für die $-\text{SCN}$ -Gruppe charakteristische Absorptionsbande bei 2172 cm^{-1} sowie folgende Reaktionen: Benzylamin bei 25°C , 1 N Natronlauge bei Raumtemperatur oder eine kochende 2 M Lösung von Ammoniak in Äthanol überführen (2) in 4,6-Diamino-2-mercaptopypyrimidin [2]. Bei der Hydrolyse von (2) mit 0,5 N HCl bei Raumtemperatur entsteht 4-Amino-6-dimethylaminomethylenamino-2-thiocyanatopyrimidin (3), $F_p = 198,5\text{--}199^\circ\text{C}$, während die Hydrolyse mit 6 N HCl bei 100°C Barbitursäure ergibt. Mit 4 N Essigsäure bei Raumtemperatur erhält man 4,6-Bis-(formylamino)-2-thiocyanatopyrimidin (4), $F_p = 249^\circ\text{C}$ (Zers.).



Die Umsetzung von (2) mit Chlor in Essigsäure (4 g Cl₂/15 ml Eisessig) führt zum 4,6-Diamino-2,5-dichloropyrimidin [3].

Wir nehmen an, daß bei der Reaktion von (1) mit Dimethylformamid/POCl₃ zunächst die 1,4,6-Tris-(dimethylaminomethylenamino)-Verbindung entsteht [4]. Die (CH₃)₂NCH=N-Gruppe an N-1 könnte dann mit dem an C-2 stehenden Thioxo-Schwefel einen Thiadiazolring schließen; nach Abspaltung der Dimethylaminogruppe und Spaltung der N-N-Bindung könnte sich das Produkt (2) bilden.

Eingegangen am 24. Juni 1965 [Z 13]

[1] Z. Arnold u. A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2886 (1962).

[2] W. Traube, Liebigs Ann. Chem. 331, 64 (1964).

[3] E. C. Taylor u. P. Drenckho, J. Amer. chem. Soc. 74, 1101 (1952).

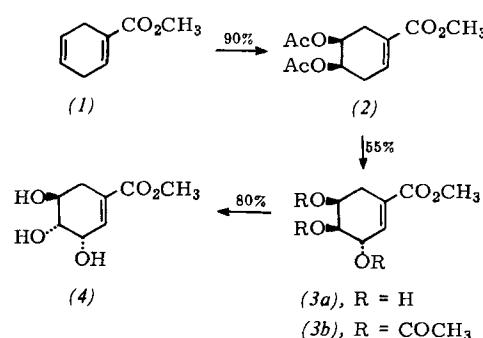
[4] Bei der Reaktion von 4,5-Diamino-6-fluorpyrimidin mit Dimethylformamid/POCl₃ entsteht das 4,5-Bis-(dimethylaminomethylenamino)-Derivat: A. G. Beaman u. R. K. Robins, J. med. pharmac. Chem. 5, 1067 (1962).

Eine einfache Synthese der Shikimisäure

Von Prof. Dr. R. Grewe und Dipl.-Chem. S. Kersten

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die bisher bekannten Verfahren [1] zur Synthese von Shikimisäure sind präparativ nicht brauchbar. Wir haben nun gefunden, daß man die Konfiguration (3) leicht aufbauen kann und daß sie sich in den Shikimisäure-methylester (4) umlagern läßt. Auf diese Weise ergibt sich erstmalig eine präparativ brauchbare Synthese. Auf keiner Stufe sind chromatographische Reinigungsoperationen erforderlich; die kristallinen Methylester (3a) und (3b) fallen unmittelbar in großer Reinheit an und sind frei von Isomeren.



Die Ausgangsverbindung (1) ist durch Diensynthese aus Butadien und Propiolsäure leicht zugänglich [1]. Sie liefert mit Silberacetat/Jod in wasserhaltiger Essigsäure [2] ein partiell acetyliertes cis-Diol, welches nach dem Erhitzen mit 4-proz. methanolischer Salzsäure und anschließender Behandlung mit Acetanhydrid/Pyridin in der Form des Diacetyl-methylesters (2), $K_p = 140^\circ\text{C}/0,005$ Torr, isoliert wird. Behandelt man (2) nacheinander mit Bromsuccinimid (30 min in siedendem Tetrachlorkohlenstoff), dann mit überschüssigem Kaliumacetat (3 Std. in siedendem Eisessig) und schließlich mit methanolischer Salzsäure unter Rückfluß, so erhält man (3a), $F_p = 155^\circ\text{C}$ (aus Essigester). Mit Acetanhydrid/Pyridin läßt sich (3a) quantitativ zu (3b), $K_p = 150^\circ\text{C}/0,005$ Torr, acetylieren. Läßt man auf (3b) flüssigen Fluorwasserstoff 24 Std. bei Raumtemperatur einwirken [3] und estert anschließend mit methanolischer Salzsäure um, so entsteht (\pm) -Shikimisäure-methylester (4), $F_p = 172^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 18. Juni 1965 [Z 31]

[1] Literatur siehe: R. Grewe u. I. Hinrichs, Chem. Ber. 97, 443 (1964).

[2] „Woodward-Variante“ des Prevost-Verfahrens: R. B. Woodward u. F. V. Bratcher, J. Amer. chem. Soc. 80, 209 (1958).

[3] E. J. Hedgley u. H. G. Fletcher, J. Amer. chem. Soc. 84, 3726 (1962).

Bildung von Phenylcarbenen bei der Photolyse von Phenyloxiranen

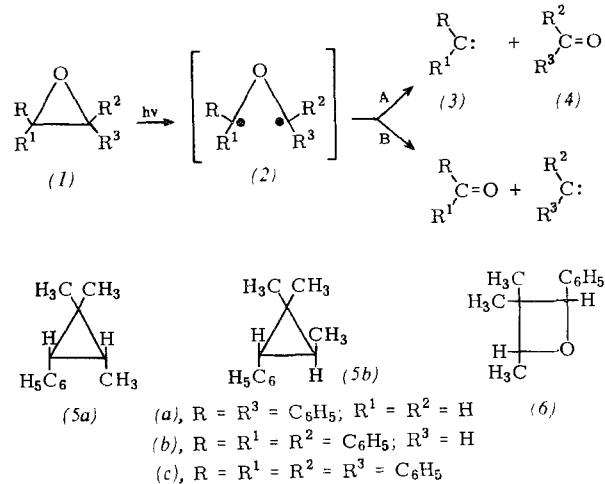
Von Dr. H. Kristinsson und Prof. Dr. G. W. Griffin [*]

Department of Chemistry, Tulane University, New Orleans, Louisiana (USA)

Wir fanden, daß bei der Photolyse [1] von trans-Stilbenoxyd (1a) [2] in 2-Methyl-2-butene mit 90 % Ausbeute ein 1:1-Gemisch aus cis-(5a) und trans-2,2,3-Trimethyl-1-phenylcyclopropan (5b) [3] entsteht. Außerdem isoliert man das aus Benzaldehyd und dem Lösungsmittel gebildete Oxetan (6) [4].

Die Cyclopropan-Derivate (5a) und (5b) haben wir auch bei der Photolyse [1] von Triphenyloxiran (1b) [2] in 2-Methyl-2-buten/Benzol oder in 2-Methyl-2-buten allein erhalten. Hauptprodukte sind hier aber Tetraphenyläthan und das Oxetan (6).

Offenbar verlaufen diese Reaktionen über das Diradikal (2), das dann bevorzugt (Weg A) in das Carben (3) und in die Carbonylverbindung (4) zerfällt.



Die Photolyse von Tetraphenyloxiran (1c) [2] in Methanol/Benzol liefert Benzhydrol-methyläther in fast quantitativer Ausbeute. Kirmse und Horner [5] haben bereits früher Alkohole zum Auffangen von Arylcarbenen verwendet.

Alle Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch getrennt und mit Vergleichssubstanzen identifiziert [6].

Eingegangen am 2. Juli 1965 [Z 40]

[*] Wir danken dem Army Research Office (Durham) für finanzielle Unterstützung.

[1] 10 Stunden bei 40 °C. Alle Lösungen wurden vorher sorgfältig entgast. Als Lichtquelle wurde ein luftgekühlter Rayonet Chamber Reactor (Southern New England Ultraviolet Comp., Middletown, Conn., USA) mit 16 Niederdruck-Hg-Lampen (8 Watt) benutzt.

[2] A. C. Cope, P. A. Trumbull u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 80, 2844 (1958).

[3] G. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964).

[4] G. Büchi, C. G. Inman u. E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. 76, 4327 (1954).

[5] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958); W. Kirmse, ibid. 666, 9 (1963).

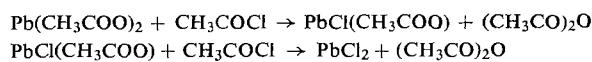
[6] Wir danken Prof. G. Closs, Chicago, für die IR-Spektren der Verbindungen (5a) und (5b).

Darstellung von Schwermetallhalogeniden in wasserfreier Essigsäure

Von Prof. Dr. H. D. Hardt und Dipl.-Chem. R. Bollig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Saarbrücken

Versetzt man 100 ml einer 0,1 M Lösung von Bleiacetat in wasserfreier Essigsäure bei 20 °C langsam mit reinem Acetylchlorid (etwa 0,2 ml/min), so ist beim Molverhältnis Pb:Cl = 1:1 und 1:2 je ein Minimum der spezifischen Leitfähigkeit zu erkennen, entsprechend der Bildung von Bleichloridacetat und Bleichlorid.

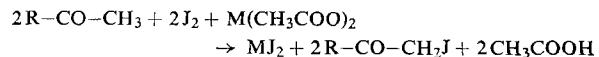


Zur Darstellung reinen Bleichloridacetats kann die Reaktion beim ersten Minimum beendet werden. Der farblose Nieder-

schlag wird nach dem Filtrieren und Waschen mit wasserfreier Essigsäure über festem NaOH im evakuierten Exsikkator getrocknet. Man erhält das Bleichloridacetat-Essigsäure-monosolvat $\text{PbCl}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (Ausbeute über 90 %). Dieses gibt bei 120 °C Essigsäure unter Bildung des solvatfreien Bleichloridacetats, $\text{PbCl}(\text{CH}_3\text{COO})$, das bei ca. 270 °C in das basische Bleichlorid, Pb_2OCl_2 , übergeht.

Ebenso kann bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C Bleibromidacetat dargestellt werden, welches bei ca. 300 °C in Bleioxydbromid übergeht. Ein solvatisiertes Bleibromidacetat wird unter den angegebenen Bedingungen nicht gebildet. Ein Bleijodidacetat lässt sich auf diesem Weg nicht darstellen.

Die in Eisessig schwerlöslichen Jodide PbJ_2 , AgJ , HgJ_2 , $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$, CuJ und CdJ_2 erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man die Lösungen der Acetate dieser Metalle in wasserfreier Essigsäure mit der nach



stöchiometrischen Menge Aceton versetzt und die berechnete Menge Jod in Essigsäure bei 70–80 °C zutropft. Silberjodid fällt auch ohne Zusatz von Aceton aus.

Die Fällung von Bleijodid bei Raumtemperatur verläuft sehr langsam (30 % Umsatz in 40 Std.). Leitet man jedoch durch die aus Essigsäure, Aceton, Jod und Blei(II)-acetat bestehende Lösung einen Wechselstrom (220 V, Pt- oder Ag-Elektroden), so wird die Fällungsgeschwindigkeit etwa verdoppelt. Dabei steigt die Stromdichte während der ersten 3 Std. auf ein Maximum (3,3 A/dm²) und fällt in den folgenden 30 Std. auf etwa 1,6 A/dm².

Aus Silber- und Quecksilberacetat im Verhältnis 2:1:3 erhält man bei 70–80 °C thermochromes $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$. Aus Quecksilber(II)-acetat allein entsteht in absolut wasserfreier Essigsäure bei 118,1 °C die gelbe Modifikation des HgJ_2 . Die bis 0,5 mm großen Kristalle sind, auf Zimmertemperatur abgekühlt, einige Tage haltbar (metastabil).

Die Methode eignet sich besonders zur Darstellung des Cadmiumjodids. Man tropft Jodlösung in eine heiße Cd^{2+} -Essigsäure-Aceton-Lösung, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet. Die Ausbeute ist quantitativ, und das Produkt ist sehr rein.

Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 34]

Synthese von Tetrakis-(trifluorophosphin)-iridiumhydrid und ¹H-NMR-Spektren der Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$, M = Co, Rh und Ir [1]

Von Priv.-Doz. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. W. Lang

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Analog zur Synthese der Tetrakis-(trifluorophosphin)-hydride von Kobalt [2] und Rhodium [3] konnte $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ aus IrCl_3 gewonnen werden, allerdings erst bei 260 °C und bei einem PF_3 -Druck von über 1000 atm. Die Ausbeute betrug 86 %.

Die Verbindung ist eine farblose, leichtbewegliche und äußerst flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die bei -39 °C schmilzt und bei 95 °C/725 Torr siedet. Erstaunlich ist die thermische Stabilität (Zersetzung erst ab 245 °C) sowie die Beständigkeit an der Luft. $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ löst sich geringfügig und mit saurer Reaktion in Wasser.

In Äther entsteht mit Kaliumamalgam quantitativ das farblose, gut kristallisierende Kalium-tetrakis-(trifluorophosphin)-iridat(-I), $\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_3)_4]$. Das Salz ist an trockener Luft wochenlang haltbar und zersetzt sich in Stickstoffatmosphäre erst ab 240 °C. Es löst sich sehr gut in Äther, Aceton, Tetrahydrofuran und mit schwach alkalischer Reaktion in Wasser.