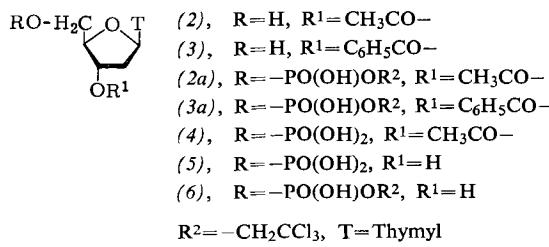


cyclohexylcarbodiimid stabil. Die Schutzgruppe läßt sich durch Behandeln mit Cu/Zn in 80-proz. Essigsäure (5 Std., Raumtemperatur) oder in Dimethylformamid (1 Std., 50 °C) abspalten. Die freie Säure wird als Pyridiniumsalz isoliert (Merck-I-Ionenaustauscher). Die Verbindungen (2a) und (6) lieferten die Mononucleotide (4) bzw. (5) in Ausbeuten von 80–95% (spektroskopisch bestimmt).



Eingegangen am 2. August 1965 [Z 53]

[1] E. Cherbuliez, A. Gabbai, H. Probst, A. Yazgi u. J. Rabino-witz, Helv. chim. Acta 45, 2282 (1962).

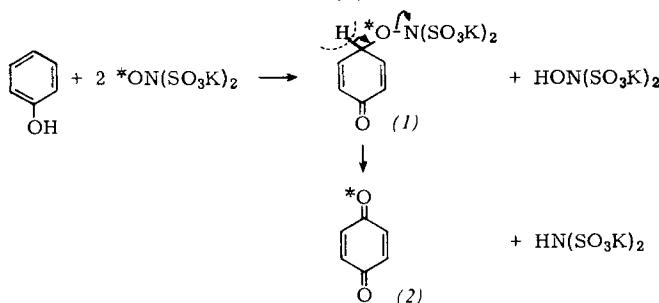
[2] F. Cramer u. G. Weimann, Chem. Ber. 94, 996 (1961).

Zum Verlauf der Bildung von Chinonen aus einwertigen Phenolen mit Kalium-nitrosobissulfat

Von Prof. H.-J. Teuber und Dipl.-Chem. K. H. Dietz

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt/Main

Kalium-nitrosobissulfat (Frémys Salz) führt in p- oder o-Stellung von Phenolen eine neue Sauerstoff-Funktion ein. Neben dem so gebildeten Chinon (2) entstehen Hydroxylimido- und Imidobissulfat [1].



Trifft die Annahme zu, daß die chinitrolartige Zwischenstufe (1) durchlaufen wird, so muß das neue Sauerstoffatom des Chinons (2) aus dem Frémyschen Salz und nicht aus dem Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Aceton) stammen [2]. Tatsächlich fanden wir bei der Oxydation von 2,6-Dimethylphenol zu 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon mit Kalium-nitrosobissulfat, das an der Nitrosogruppe mit ¹⁸O markiert war, die Markierung zu 97% in der neuen Sauerstoff-Funktion des Chinons wieder. Die Nitrosogruppe des Frémyschen Salzes tauscht ihren Sauerstoff unter den gewählten Bedingungen nicht mit dem Lösungsmittel aus. 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon zeigt bei 0 °C keinen, bei höherer Temperatur einen geringen Austausch mit dem Lösungsmittel.

Auch die Bildung von o-Chinonen entspricht dem vorstehenden Schema. Jedoch beträgt die Markierung z. B. im Fall des 3,4-Dimethyl-1,2-benzochinons [3] nur 65 bis 70% infolge eines leichteren Austauschs mit dem Lösungsmittel.

Eingegangen am 19. Juli 1965 [Z 33]

[1] H.-J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. 86, 1036 (1953).

[2] Die Schwefelsäure-Gruppen des Fremyschen Salzes scheiden als Sauerstoff-Donatoren schon wegen der Bildung der genannten anorganischen Produkte aus, was sich durch Markierungsversuche bestätigen läßt.

[3] H.-J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 802 (1955).

Synthese und Eigenschaften des Tantaloxydnitrids TaON

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dr. J. R. Weidlein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Bei der Darstellung des roten Tantalnitrids Ta₃N₅ [1] aus Ta₂O₅ und NH₃ treten Zwischenprodukte wechselnder Farbe auf. Wir fanden jetzt, daß der Farbwechsel auf die vorübergehende Bildung eines Tantaloxydnitrids TaON zurückzuführen ist. Diese Verbindung entsteht in reiner Form, wenn man Ta₂O₅ oder Ta₃N₅ in einem Ammoniakstrom mit geringem Wassergehalt auf etwa 800 °C erhitzt.

Tantaloxydnitrid TaON ist gelbgrün; Dichte: 10 g/cm³. Seine monokline Kristallstruktur ist wahrscheinlich vom Typ des Zirkondioxys Baddeleyit [2]; Gitterkonstanten: a = 4,966, b = 5,034, c = 5,185 Å und β = 99,65°.

Eingegangen am 28. Juli 1965 [Z 42]

[1] G. Brauer u. J. R. Weidlein, Angew. Chem. 77, 218 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 241 (1965).

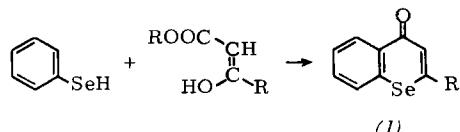
[2] D. K. Smith u. H. W. Newkirk, Acta crystallogr. 18, 983 (1965).

Synthese von 1-Selenochromonen

Von Dr. F. Bossert

Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Abteilung
der Farbenfabriken Bayer AG., Werk Elberfeld

Wir fanden, daß man aus Selenophenol und β-Ketocarbon-säureestern in Polyphosphorsäure 1-Selenochromone (1) erhält. Mit Acetessigester entsteht das 2-Methyl-1-selenochromon (1), R=CH₃, Fp = 100 °C, mit Benzoylessigester das 2-Phenyl-1-selenochromon (1), R=C₆H₅, Fp = 127–128 °C, und



mit 4-Methoxybenzoylessigester das 2-(4-Methoxyphenyl)-1-selenochromon (1), R=C₆H₄OCH₃, Fp = 150–152 °C. Man tropft die Lösung von 0,1 Mol Selenophenol und 0,12–0,14 Mol β-Ketocarbonsäureester innerhalb einer Stunde zu 350 g Polyphosphorsäure von ca. 90 °C, erhitzt noch etwa 3 Std. auf 90–100 °C und gießt das Gemisch auf Eis. Man nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser, verd. Natronlauge, Wasser, trocknet und destilliert den Äther ab. Die mit 40–50% Ausbeute anfallenden Rohprodukte werden durch Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol oder Benzol/Ligroin gereinigt. Die Struktur der Produkte wurde IR- und NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den entsprechenden Thioverbindungen bewiesen.

Eingegangen am 23. August 1965 [Z 54]

Pyrimidine aus Cyansäureestern und CH-aciden Verbindungen

Von Dr. E. Grigat und Dr. R. Pütter

Wissenschaftliches Laboratorium
der Zwischenproduktenabteilung der Farbenfabriken
Bayer AG., Leverkusen

Bei der Umsetzung von Cyansäure-arylestern (1) mit Cyanessigsäureester (2) zu Aryloxyiminomethyl-cyanessigestern (3) entstand in einem Fall ein Pyrimidin-Derivat (4) als Nebenprodukt [1]. Wir fanden [2, 3], daß man (4) als Haupt-