

Weniger leicht und mit geringeren Ausbeuten gelingt die BF_3 -katalysierte Anlagerung von Schiffchen Basen an Inamine. Die Reaktionszeiten unter den für Carbonylverbindungen beschriebenen Bedingungen (Erhitzen unter Rückfluß) betragen etwa 24 Std. Über die wahrscheinlich intermediär gebildeten Azetine (4) entstehen Acrylamidine (5), deren Strukturen durch unabhängige Synthesen bewiesen wurden.

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 194]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] XIII. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. — XII. Mitteilung: R. Buijle, A. Halleux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 593 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Juniheft (1966).

[2] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 571 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 581 (1964); J. Ficini u. C. Barbara, Bull. Soc. chim. France 1964, 871; 1965, 2787; siehe inzwischen auch M. Franck-Neumann, Tetrahedron Letters 1966, 341.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[4] Für ähnliche Additionsreaktionen waren bei anderen Acetylenen stöchiometrische Mengen dieses Kondensationsmittels notwendig, H. J. T. Bos u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 845 (1963).

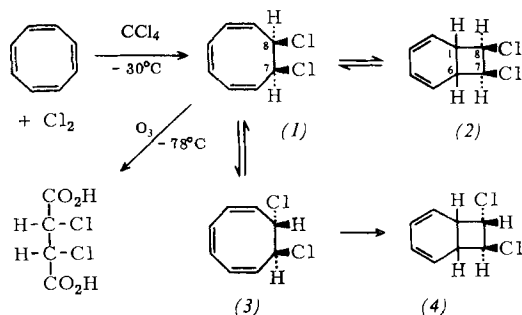
Zur Chlorierung des Cyclooctatetraens

Von Prof. Dr. R. Huisgen, Dr. G. Boche,
Dipl.-Chem. W. Hechtel und H. Huber

Institut für Organische Chemie der Universität München

W. Reppe und Mitarbeiter^[1] erhielten aus Cyclooctatetraen und Sulfurylchlorid oder Chlor das bicyclische *cis*-Dichlorid (2)^[2]. C. D. Nenitzescu und Mitarbeiter^[3] machten an Hand von Diels-Alder-Addukten das *trans*-Dichlorid (4) wahrscheinlich, das beim Erhitzen oder unter Säurekatalyse aus (2) entsteht.

Wir konnten für die Chlorierung ein der Bromierung^[4] ähnliches Reaktionsschema aufstellen. Vier isomere Dichloride ließen sich rein und kristallisiert isolieren. Eine rasche stereospezifische *cis*-Addition des Chlors zu (1) beobachtet man sowohl im polaren (Acetonitril) als auch im unpolaren Solvens (Hexan).



cis-7,8-Dichlorocycloocta-1,3,5-trien (1) tritt bei Tieftemperatur-Chlorierung laut NMR-Spektrum quantitativ als Primärprodukt auf und wird bei 0°C durch Kristallisation isoliert (Fp = 34°C; Ausb. 91%). Die Ozonolyse in Äthylacetat gibt 67% *meso*-Dichlorbernsteinsäure. ¹H-NMR-Spektrum (in CCl_4): Vinyl-H bei 4,09 (s) und tert. H bei 4,88 τ (s) im 3:1-Intensitätsverhältnis. Beim Abkühlen auf -54°C spaltet das Signal von H(7) und H(8) reversibel in Dublett + Singulett auf, was auf ein 54:46-Gleichgewicht von *endo-cis*- und *exo-cis*-Dichlorid (Wannenkonfiguration) schließen läßt; Koaleszenztemperatur: -30°C.

cis-7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (2): Oberhalb 50°C wird die Valenztautomerie (1) \rightleftharpoons (2) mobil: bei 70°C findet man 20% (1) und 80% (2) im Gleichgewicht. Aus Äther kristallisiert (2) (Fp = -7°C) bei -75°C. ¹H-NMR-Spek-

trum (in CCl_4): 4 Vinyl-H bei 4,19 (s); 5,35 τ (d) mit Feinstruktur für H(7) und H(8); für H(1) und H(6) bei 6,67 τ (nicht aufgelöst).

trans-7,8-Dichlorcycloocta-1,3,5-trien (3) kann aus (1) gewonnen werden, wenn man die CCl_4 -Lösung bei -30°C mit Aluminiumoxid rührt. Durch Umkristallisieren aus Äther bei -70°C erhält man reines, bei 24–25°C schmelzendes (3). Das von beiden Seiten her eingestellte Gleichgewicht weist bei -30°C 66% (3) und 34% (2) auf: ¹H-NMR-Spektrum (in CCl_4): Vinyl-H und tert. H im Intensitätsverhältnis 3:1; H(7) und H(8) bei 5,37 τ (s). Die Ozonolyse bei -78°C in Äthylacetat liefert *rac*.-Dichlorbernsteinsäure.

trans-7,8-Dichlor-bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien (4) geht aus der Tautomerisierung von (3) in CCl_4 bei Temperaturen $\geq 0^\circ\text{C}$ hervor. Eine Gleichgewichtskonzentration von (3) neben (4) ist nicht nachweisbar. (4) entsteht auch aus (1) und (2) bei 140°C in CCl_4 , bei 75°C in Nitrobenzol und bei 70°C in Dioxan/HCl. (Fp = -12°C; aus Diäthyläther). ¹H-NMR-Spektrum (in CCl_4): 4 Vinyl-H bei ca. 4,2 τ (m); H(7) und H(8) bei 5,36 (t) und 5,58 τ (t); 6,2 bis 7,3 τ (m) für H(1) und H(6).

(2) und (4) reagieren mit Dienophilen zu kristallinen Addukten. Die dilatometrische Verfolgung der Reaktion von (1) mit Maleinsäureanhydrid gestattet, die Tautomerisierung (1) \rightarrow (2) und die Aktivierungsschwelle zu messen, wie früher für 1,3,5-Cyclooctatrien beschrieben wurde^[5].

Eingegangen am 28. März 1966 [Z 188]

[1] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Töpel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

[2] Zur Konfiguration: V. Georgian u. L. Georgian, Tetrahedron 19, 1219 (1963).

[3] M. Avram, I. Dinulescu, M. Elian, M. Farcasiu, E. Marica, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 97, 372 (1964).

[4] R. Huisgen u. G. Boche, Tetrahedron Letters 1965, 1769.

[5] R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche u. H. Seidl, Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 19, 3 (1965).

Peroxid-initiierte Anlagerung von Methantricarbonsäuretrialkylestern an α -Olefine

Von Prof. Dr. F. Asinger, Dr. B. Fell,
Dipl.-Chem. H. H. Vogel und Dr. H. Meuser

Institut für technische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

Bei der durch Peroxide initiierten Anlagerung von Methantricarbonsäuretrialkylestern an α -Olefine bilden sich mit hohen Ausbeuten die entsprechenden Alkan-1,1,1-tricarbonsäuretrialkylester.

In einem Mehrhalskolben (Rührer, Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter) wird von 625 mMol Methantricarbonsäuretriäthylester (MTE) ein Viertel bis ein Drittel in der Kälte mit Argon gesättigt und auf 130–150°C erwärmt (Thermostat mit Siliconöl). 125 mMol α -Olefin und 12,5 mMol Peroxid^[*] werden im restlichen MTE gelöst und während 2–5 Std. unter kräftigem Rühren eingetropft. Über eine 1 m lange verspiegelte Vakuummantelkolonne (Innendurchmesser 25 mm; Füllkörper: Glaswendeln 5 mm lang, 2 mm Durchmesser) wird überschüssiger MTE abdestilliert (Kp = 76–78°C/0,1 Torr). Der Rückstand enthält das Anlagerungsprodukt und wird über eine 15 cm lange Vakuummantelkolonne (Innendurchmesser 20 mm; Füllkörper wie oben) rektifiziert.

Die Alkan-1,1,1-tricarbonsäuretrialkylester können durch alkalische Verseifung und Ansäuern mit konz. HCl in die entsprechenden Alkan-1,1-dicarbonsäuren übergeführt werden, deren thermische Decarboxylierung Monocarbonsäuren ergibt, deren Ketten um zwei C-Atome länger sind als die der eingesetzten α -Olefine.

Neben den 1:1-Anlagerungsprodukten entstehen in geringer Menge 2:1-Telomere. So konnten bei der Anlagerung von MTE an n-1-Octen 3-n-Hexylundecan-1,1,1-tricarbonsäuretriäthylester, $K_p = 165-182^\circ\text{C}/0,15$ Torr, isoliert werden (Ausbeute 5–15%). Durch Verseifung, Decarboxylierung und Veresterung wurde daraus 3-n-Hexylundecan-carbonsäuremethylester, $K_p = 115-116^\circ\text{C}/0,05$ Torr, $n_D^{20} = 1,4454$, erhalten.

Die Addition von MTE an offenkettige Olefine mit innerständiger Doppelbindung gelang in keinem Fall, während sie mit cyclischen Olefinen in Ausnahmefällen möglich ist, z. B. beim Bicyclo[2.2.1]hept-2-en mit über 60 % Ausbeute.

α -Olefin	1:1-Additionsprodukt	Ausb. [a] [%]
n-1-Octen	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	73
n-1-Dodecen	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	70
Undecylensäuremethylester	$\text{CH}_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	51
Vinylacetat	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$	60
β -Pinen	7,7-Dimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-yl-äthantricarbonsäure-triäthylester	51

[a] Initiator: Di-tert.-butylperoxid (10 Mol.-%, berechnet auf α -Olefin); Temp.: 150°C ; Reaktionsdauer: 5 Std.; Mol.-Verh. MTE : α -Olefin = 5:1.

Allylalkohol, Allylbromid, 4-Vinyl-1-cyclohexen und Phenylacetylen gehen mit MTE unter den beschriebenen Bedingungen keine Additionsreaktion ein. Zahlreiche Versuche zur radikalischen Anlagerung von Methantri- und -disulfonsäureestern an α -Olefine waren erfolglos.

Eingegangen am 23. April 1963; ergänzt am 13. April 1966 [Z 199]

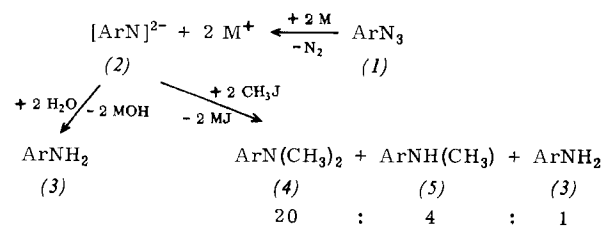
[*] Die günstigsten Molverhältnisse sind: MTE : α -Olefin = 5:1 bis 10:1, Peroxid 10 Mol.-%, berechnet auf eingesetztes α -Olefin.

Zur Reaktion von Arylaziden mit Alkalimetallen

Von Dr. W. Büchner [*] und R. Dufaux

Cyanamid European Research Institute,
Cologny/Genf (Schweiz)

Arylazide (1) reagieren in einer bisher unbekannten Reaktion mit Natrium und Kalium in flüssigem Ammoniak bevorzugt (zu ca. 96 %) gemäß Schema I, wobei ein Mol Arylazid unter Bildung der Dianionen (2) zwei Grammatome Alkalimetall verbraucht und ein Mol N_2 entwickelt.

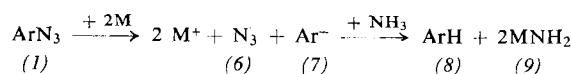


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, o- CH_3 - C_6H_4 , p- CH_3 - C_6H_4 ; $\text{M} = \text{Na}$, K

Schema I

N_2 wurde gaschromatographisch und volumetrisch bestimmt. (2) wurde indirekt dadurch nachgewiesen, daß die tiefrote Lösung in flüssigem Ammoniak mit einem Wasser-Überschuß Arylamine (3) und mit Methyljodid Aryl-dimethylamine (4), Aryl-methylamine (5) sowie unsubstituierte Arylamine (3) bildet, in 90-proz. Gesamtausbeute, bezogen auf (1). (5) und (3) können nur durch Protonolyse von (2) mit der Säure Ammoniumjodid, dem Ammonolyseprodukt des Methyljodids, entstanden sein. In untergeordnetem Maße (für

ca. 4 % des umgesetzten (1)) findet eine reduktive Spaltung der N-C-Bindung von (1) zu Azid- (6) und Aryl-Anionen (7) statt (Schema II).



Schema II

Die intermediäre Bildung von (7) folgt aus dem Auftreten von Alkalimetallaminen (9) und aromatischen Kohlenwasserstoffen (8), die nur durch Ammonolyse von (7), das sich von der schwachen Säure HAr ableitet und somit leicht mit Ammoniak reagiert, entstanden sein können.

Die Reaktionen nach Schema I und Schema II erwiesen sich als unabhängig von der Temperatur (von -80 bis -33°C) sowie der Konzentrationen (c_{ArN_3} von 0,01 bis 0,5 Mol/l; c_{M} von 0,01 bis 0,1 Mol/l) und der Art des Mischens der Reaktionspartner.

Arbeitsweise: Ätherische Lösungen von Phenyl-, o- oder p-Tolylazid wurden aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich zur Alkalimetall-Lösung in flüssigem Ammoniak (0,05 M) bei -80 , -60 , -48 oder -33°C unter Rühren zutropft. (0,025 Mol (1) in 1 Std. zu 250 ml Lösung; Hg-Dichtung; Hg-gefüllte Gasbürette).

Nach Übergang der blauen Farbe der Metall-Lösungen in Rot (Dianion!) wurde NH_3 abdestilliert und der Kohlenwasserstoff ArH mit Diäthyläther extrahiert. Der Rückstand wurde bei 0°C vorsichtig in Wasser gelöst. Eine Extraktion der alkalischen Lösungen mit Äther ergab das Arylamin ArNH_2 ; in der wäßrigen Phase prüfte man auf Alkalimetallazide.

Zur Überführung der Dianionen ArN_2^{2-} in die N-Methylverbindungen wurde die Reaktionslösung mit Methyljodid im Überschuß versetzt. Die Amine (3), (4) und (5) wurden nach Abdunsten des Ammoniaks mit Äther extrahiert und gaschromatographisch getrennt.

Eingegangen am 30. März 1966; ergänzt am 15. April 1966 [Z 200]

[*] Neue Anschrift: AUER-Gesellschaft GmbH., 1 Berlin 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

Umlagerung von Amino[1,2,3]thiadiazolo[5,4-d]pyrimidinen zu Mercapto-8-azapurinen und ihre Umkehrung

Von Prof. Dr. A. Albert und K. Tratt

Department of Medical Chemistry, John Curtin School of
Medical Research, Australian National University,
Canberra (Australien)

Behandelt man 9-Benzyl-6-hydroxy-8-azapurin^[1] 1,5 Std. mit Diphosphorpentasulfid in kochendem Pyridin, so erhält man mit 70 % Ausbeute das in Alkali unlösliche 7-Benzylamino[1,2,3]thiadiazolo[5,4-d]pyrimidin (1), $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,86$ in Wasser), $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3310, 1615, 1530, 1330$ und 1305 cm^{-1} . Die Bande der Thiocarbonyl-Valenzschwingung zwischen 1100 und 1200 cm^{-1} ^[2] fehlt. Das gleiche Produkt erhält man mit 75 % Ausbeute durch einstündiges Kochen von 7-Methoxy[1,2,3]thiadiazolo[5,4-d]pyrimidin^[3] mit Benzylamin in Äthanol, wodurch seine Struktur bestätigt wird.

Kocht man (1) 30 min mit 1 N Natronlauge, so bildet sich mit 90 % Ausbeute das in Alkali lösliche 9-Benzyl-6-mercapto-8-azapurin (2), $\text{Fp} = 150^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}} = 332 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,26$ in Wasser), $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (alle Banden stark) bei $3030, 1590, 1345$ und $1195 (\text{C}=\text{S}) \text{ cm}^{-1}$. Diese Verbindung lagert sich wieder in das Ausgangsmaterial (1) um, wenn man sie 3 Std. in Äthanol kocht. Die Ausbeute beträgt 80 %.