

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]

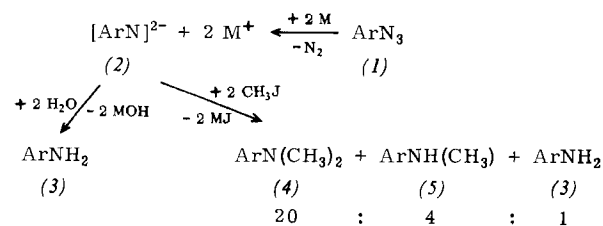
[*] Die günstigsten Molverhältnisse sind: MTE : α -Olefin = 5:1 bis 10:1, Peroxid 10 Mol.-%, berechnet auf eingesetztes α -Olefin.

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 Grammatische Alkalimetall verbraucht und ein Mol N_2 entwickelt.

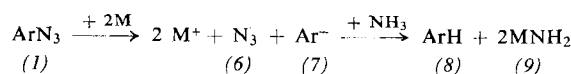


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4; \text{M} = \text{Na}, \text{K}$

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-Methyl-Verbindungen 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.

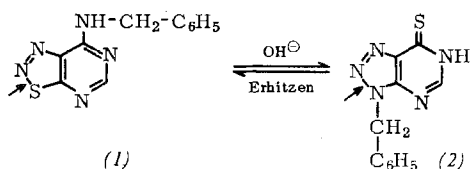
Umlagerung von Amino[1,2,3]thiadiazolo[5,4-d]pyrimidinen zu Mercapto-8-azapurinen und ihre Umkehrung

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-Benzyl-amino[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 %.



Der Pfeil bezeichnet die Bindung, an der sich der Ring öffnet.

Wir haben die Mercapto-Verbindung (2) auch durch Kochen (15 min) von 9-Benzyl-6-chlor-8-azapurin^[4] mit Thioharnstoff in Methanol erhalten. Die Ausbeute betrug 90 %.

Für die Umlagerung des 6-Mercaptopurins (das sich von (2) durch eine CH-Gruppe in Stellung 8 und durch das Fehlen des Benzylrestes unterscheidet) zum 7-Amino-thiazolo[5,4-d]pyrimidin ließ sich in der Literatur kein Hinweis finden. Dagegen ist bekannt, daß die umgekehrte Umlagerung unter der Einwirkung von Alkali eintritt^[5].

In einer früheren Arbeit^[6] war über die Darstellung des 6-Mercapto-8-azapurins durch Einwirkung von Phosphor-pentasulfid auf 6-Hydroxy-8-azapurin^[7] in siedendem Pyridin berichtet worden. Eine Ausbeute von 10 % war angegeben worden, doch glich das UV-Spektrum des Produktes dem Spektrum von 7-Amino-[1,2,3]-thiadiazolo[5,4-d]pyrimidin. Bei der Wiederholung dieser Darstellung erhielten wir das in Alkali unlösliche Thiadiazolopyrimidin mit 60 % Ausbeute, aber kein 6-Mercapto-8-azapurin. Letzteres entstand jedoch mit 70 % Ausbeute, als wir das Thiadiazolo-Isomer 20 min mit 1 N Natronlauge kochten. Beim Erhitzen wird das 6-Mercapto-8-azapurin ab 250 °C braun, aber es schmilzt bis 300 °C nicht; $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,25$ in Wasser bei pH = 2,0), $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (alle Banden stark) bei 3185, 1590, 1565 und 1180 ($\text{C}=\text{S}$) cm^{-1} , $\text{pK}_a = 4,6$ (d. h. die Verbindung ist etwa so stark wie Essigsäure). Die Rückisomerisierung des 6-Mercapto-8-azapurins zum Thiadiazolopyrimidin verläuft in kochendem Wasser sehr langsam (10 % in 5 Std.). Durch kochende 0,1 N Salzsäure wird die Mercapto-Verbindung rasch zerstört.

Eingegangen am 7. März und 18. April 1966 [Z 201]

[1] Dargestellt durch Kondensation von 5-Amino-1-benzyl-4-carbamoyl-1,2,3-triazol mit Formamid. A. Dornow u. J. Helberg, Chem. Ber. 93, 2001 (1960).

[2] E. Spinner, J. chem. Soc. (London) 1960, 1237.

[3] E. C. Taylor u. E. E. Garcia, J. org. Chemistry 29, 2121 (1964).

[4] Fp = 92 °C. Dargestellt durch Einwirkung von Phosphor-oxidchlorid auf 9-Benzyl-6-hydroxy-8-azapurin. Dieses Chlor-Derivat, beide Mercapto-Verbindungen und die Verbindung (1) waren bisher unbekannt.

[5] D. J. Brown u. S. F. Mason, J. chem. Soc. (London) 1957, 682.

[6] C. T. Bahner, B. Stump u. M. E. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 6301 (1953).

[7] Die Hydroxy-Verbindung wurde von R. O. Roblin, J. O. Lampen, J. P. English, Q. P. Cole u. J. R. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. 67, 290 (1945), durch Diazotierung von 4,5-Diamino-6-hydroxypyrimidin dargestellt. Wir erhielten sie in höherer Ausbeute aus Formamid und 5-Amino-4-carbamoyl-1,2,3-triazol.

Triphenylcyclotriphsphorin-Dikalium

$\text{K}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ [*]

Von Prof. Dr. K. Issleib und Doz. Dr. E. Fluck

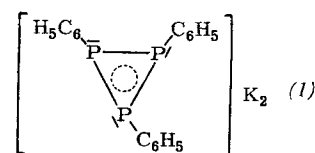
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Halle und
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Aus „Phosphobenzol“ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)_n und Kalium in Tetrahydrofuran entstehen je nach Mengenverhältnis der Komponenten nicht nur KRP-PR-PR-PRK und KRP-PRK ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$)^[1], Verbindungen, deren Analoga mit aliphatischen Resten R bereits länger bekannt sind^[2], sondern auch $\text{K}_2[\text{PR}]_3$, (1).

Reaktionsbedingungen: 8 g ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)_n vom Fp = 154–156 °C und 1,9 g Kalium werden in 150 ml THF 1 Std. unter Rückfluß gekocht. In exothermer Reaktion entsteht eine rote Lösung, aus der nach Einengen und Zugabe von Petroläther ($\text{Kp} = 30\text{--}50$ °C) (1) kristallisiert. Es wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausb. 12 g (90 %). (1) kristallisiert mit 2 Molekülen THF als orangefarbene Verbindung. Es löst sich gut in THF und Dioxan, schwer in Benzol und Äther, und ist luft- und hydrolyseempfindlich.

Das ³¹P-Resonanzspektrum von (1) in THF zeigt eine einzige scharfe Resonanzlinie bei $\delta = +49,8 \pm 0,5$ ppm, Beweis für eine chemische Äquivalenz der P-Atome und somit cyclische Struktur.

Für das Dianion von (1), welches gewissermaßen das Analogon zum Triphenyl-cyclopropenylkation darstellt, ist



ein 2 π -Elektronensystem anzunehmen. Während im Cyclopropenylkation^[3] das π -Elektronensystem aus drei p_z -Orbitalen aufgebaut ist, müssen im $[\text{PC}_6\text{H}_5]_3^{2-}$ -Ion wahrscheinlich die beiden π -Elektronen ein Molekülorbital besetzen, das aus d_z -Atomorbitalen zusammengesetzt ist. Dieses π -Elektronensystem sollte eine dem Cyclopropenylkation^[4] ähnliche Stabilität besitzen.

Spaltungsversuche von $[\text{C}_2\text{H}_5\text{P}]_n$ ($n = 4,5$) mit Kalium^[5], von „Phosphobenzol“ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)_n mit Lithium, oder Umsetzungen zwischen (1) und LiBr oder Wasser lassen erkennen, daß für die Stabilisierung des cyclischen Dianions von (1) nicht nur die Phenylreste, sondern auch das gegenüber Lithium elektroposivere Kalium Voraussetzung sind.

So entstehen nach den NMR-Spektren aus (1) und überschüssigem LiBr in THF primär zahlreiche Phosphine $\text{LiRP}-(\text{PR})_n-\text{PRLi}$ verschiedener Kettenlänge, und zwar die gleichen Verbindungen, die auch bei der Umsetzung von ($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$)_n mit Lithium beobachtet werden (Tab., rechts). Diese exotherme doppelte Umsetzung ist durch eine Farbänderung der Lösung von Rotbraun nach Gelb gekennzeichnet. Setzt man (1) mit zwei Mol LiBr um, so ist 1,4-Dilithium-1,2,3,4-tetraphenyltetraphosphin mit den scharfen ³¹P-NMR-Linien bei 3,4, 12,5, 80,0 und 88,9 ppm Hauptprodukt (Tab., links; Spektrum nach mehreren Tagen). 1,3-Dilithium-1,2,3-triphenyltriphsphorin^[1] tritt nicht auf, was wahrscheinlich einer Dismutierung unter Bildung beständigerer Lithiumphosphide zuzuschreiben ist.

Relative Intensitäten I_{rel} und Lagen der ³¹P-NMR-Signale (in THF; 22 °C) [*] bei der Ringspaltung von:

(1) mit LiBr (Molverh. 1:2)				($\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$) _n mit Li (Molverh. 3:8)			
δ (ppm)	I_{rel}	δ (ppm)	I_{rel}	δ (ppm)	I_{rel}	δ (ppm)	I_{rel}
3,7	10	57,5	2	3,7	10	57,6	5
12,7	12	—	—	12,6	12	65,4	1
21,3	1	69,7	4	21,2	1	70,3	2
—	—	79,6	12	30,3	1	80,0	12
—	—	88,5	10	37,7	1	88,9	10
—	—	96,0	2	44,1	1	—	—
—	—	110,5	1	51,6	2	—	—

[*] Genauigkeit: $\pm 1,0$ ppm; I_{rel} ist geschätzt.

Die Hydrolyse von (1) in Benzol (unter Zusatz von H_2O im Überschuß) führt bei ca. 20 °C unter sofortiger Entfärbung der Lösung und Dismutierung — analog zum Verhalten offenkettiger Phosphine $\text{HRP}-(\text{PR})_n-\text{PRH}$ ($n = 0,1,2$)^[2] — zu „Phosphobenzol“ vom Fp = 152 °C und Phenylphosphin $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ (Ausb. je nahezu 90 %).

(1) fungiert gegenüber Metallocarbonylen als Elektronendonator. So bilden sich mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in THF