

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]

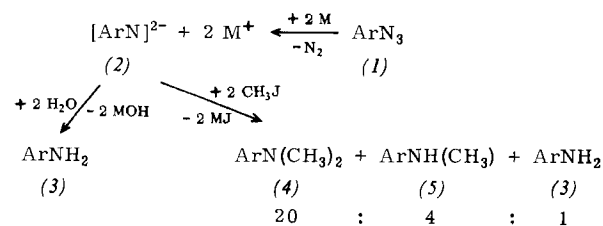
[*] Die günstigsten Molverhältnisse sind: MTE : α -Olefin = 5:1 bis 10:1, Peroxid 10 Mol.-%, berechnet auf eingesetztes α -Olefin.

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.

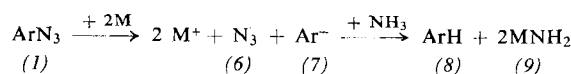


$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, o- CH_3 - C_6H_4 , p- CH_3 - C_6H_4 ; $\text{M} = \text{Na}$, K

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 %.