

Der Vergleich des Drehungswertes der durch alkalische Hydrolyse gewonnenen (+)-Thiophosphonsäure mit dem der Ausgangssäure zeigt, daß das (+)-Bromid (2) eine optische Reinheit von mindestens 94% besitzt. Nimmt man an, daß die alkalische Hydrolyse unter Inversion verläuft^[3], so folgt, daß Thiophosphonsäure (1) mit (C₆H₅)₃PBr₂ gleichfalls unter Inversion reagiert. Es ist bemerkenswert, daß die Reaktionen von Thiophosphonsäure (1) mit PCl₅ und (C₆H₅)₃PBr₂ stereochemisch gleichartig verlaufen.

Eingegangen am 18. Mai 1966 [Z 242]

[*] Die Drehwerte wurden in unverdünntem Zustand gemessen.

[1] J. Michalski u. M. Mikołajczyk, Chem. and Ind. 1964, 661; Chem. Commun. 1965, 35; Tetrahedron, im Druck.

[2] L. Horner, H. Oediger u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 626, 26 (1959).

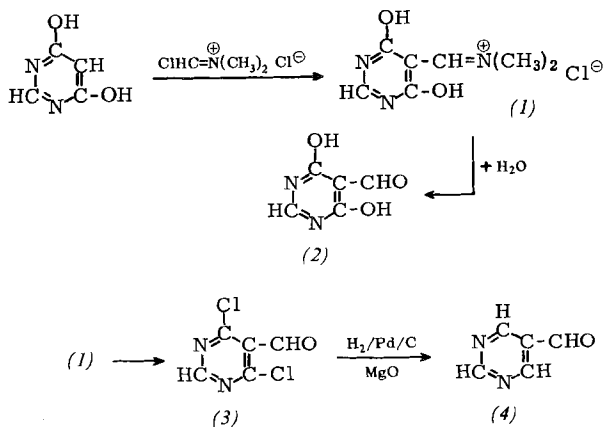
[3] M. Green u. R. F. Hudson, J. chem. Soc. (London) 1963, 3883; J. Michalski, M. Mikołajczyk u. J. Omelańczuk, Tetrahedron Letters 1965, 1779; M. Mikołajczyk, Tetrahedron, im Druck.

Synthese des Pyrimidin-5-carbaldehyds

Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. G. Simchen, Dr. A. Santos und Dipl.-Chem. H. Wagner

Institut für Organische Chemie,
Technische Hochschule Stuttgart

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Nucleophilie der 5-Stellung in substituierten Pyrimidinen gelang uns u. a. die Synthese des 4,6-Dihydroxypyrimidin-5-carbaldehyds (2)^[1] durch Umsetzung des 4,6-Dihydroxypyrimidins (aus Malondiamid und Formamid) mit dem Addukt aus Dimethylformamid und Phosgen^[2] in Chloroform bei 0 bis 20°C. Die Formylierung verläuft exotherm, die Ausbeute beträgt 93%, die Reaktionszeit 2 bis 3 Std.



Durch Reaktion von (1) mit Phosphoroxichlorid/Dimethylanilin in Phosphoroxichlorid oder mit Phosgen/Dimethylanilin in Dimethylformamid (10 Std. bei 110°C) erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels, Versetzen des Rückstandes mit Eis und Ausschütteln mit Chloroform 4,6-Dichloropyrimidin-5-carbaldehyd (3) mit 63% Ausbeute^[1,3].

Formylierung und Chlor-Substitution sind auch nacheinander möglich, indem man nach der Umsetzung mit dem Addukt aus Dimethylformamid und Phosgen das Chloroform abdestilliert, mit Dimethylformamid versetzt und 10 Std. bei 110°C Phosgen einleitet.

Durch Hydrierung von (3) in wasserfreiem Methanol und in Gegenwart von überschüssigem Magnesiumoxid (zum Abfangen der HCl) mit Wasserstoff-Palladium-Aktivkohle bei Normaldruck und Raumtemperatur erhielten wir nach Filtrieren, Abdestillieren des Methanols und Extraktion des Rückstands mit Methylchlorid erstmals Pyrimidin-5-carbaldehyd, Fp = 38–41°C, mit 79% Ausbeute (bezogen auf Malondiamid beträgt die Ausbeute 40%).

Eingegangen am 25. Mai 1966 [Z 248]

[1] A. Santos, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1966.

[2] Z. Arnold, Coll. czechoslov. chem. Commun. 24, 4048 (1959).

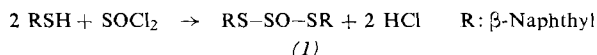
[3] H. Wagner, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1966.

Darstellung des Bis-β-naphthyltrisulfan-2-oxids

Von Prof. Dr. P. W. Schenk, Dr. R. Steudel und
Dipl.-Chem. J. Bilal

Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Technische Universität Berlin

Als einen stabilen Vertreter substituierter Sulfanoxide konnten wir jetzt das Bis-β-naphthyltrisulfan-2-oxid (1) darstellen. Die Verbindung entsteht neben (C₁₀H₇)₂S₂ in etwa 10% Ausbeute bei der Kondensation von Naphthalin-2-thiol mit Thionylchlorid (Molverhältnis 2:1) in wasserfreiem Äther bei –20°C:

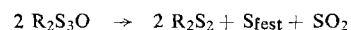


Sie ist ein gelbes, in Äther unlösliches, kristallines Pulver vom Fp = 115–118°C (Zers.). Die Elementaranalyse und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bestätigen die angegebene Formel.

Im IR-Spektrum (in KBr) zeigt die starke Bande bei 1118 cm⁻¹ die (SO)-Valenzschwingung der an zwei Schwefelatome gebundenen Thionylgruppe an. Wasserfreier Jodwasserstoff reduziert die Verbindung bei 20°C quantitativ nach



Das entstandene Trisulfan wurde IR-spektroskopisch identifiziert. Bei 130°C zerfällt das Bis-β-naphthyltrisulfan-2-oxid quantitativ nach



Bei Raumtemperatur ist die Verbindung mehrere Tage haltbar. Diese gegenüber Polyschwefeloxiden und Polysulfanoxiden hohe Beständigkeit führen wir auf die sterische Behinderung der Disproportionierung durch die großen Substituenten zurück.

Eingegangen am 31. Mai 1966 [Z 254]