

Für die Existenz diskreter, stabiler Phasen – wie sie z. B. im System $\text{PrO}_{1,50}$ – $\text{PrO}_{2,0}$ nachgewiesen wurden^[6] – ergaben sich auch aus Diffraktometeraufnahmen bisher keine Anhaltspunkte.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 261]

[1] Die Werte wurden durch Extrapolation gegen $\cos^2\Theta$ gewonnen (Kameradurchmesser 57,3 mm, asymmetrische Filmlage).

[2] Das Beugungsdiagramm dieses Nitrids zeigte neben den Linien des $\text{UN}_{1,50}$ einige schwache Linien des UN .

[3] Dieses Nitrid erhielten wir bei fünfstündigem Abbau im H_2 -Strom bei 500 °C.

[4] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson u. R. A. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 70, 99 (1948).

[5] Näheres über den Übergang vom Mn_2O_3 -Typ in den CaF_2 -Typ siehe bei G. Brauer u. H. Gradinger, Z. anorg. allg. Chem. 276, 209 (1954).

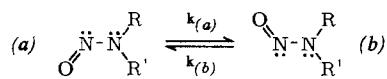
[6] Vgl. z. B. B. G. Hyde, E. E. Garver, U. E. Kuntz u. L. Eyring, J. physic. Chem. 69, 1667 (1965); J. M. Honig, A. F. Clifford u. P. A. Faeth, Inorg. Chem. 2, 791 (1963); L. Eyring u. N. C. Baenziger, J. appl. Phys. 33, 428 (1962).

Trennung der Konformationsisomeren eines Nitrosamins

Von Dr. A. Mannschreck, cand. chem. H. Münsch und Anne Mattheus

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die ebenen Konformationen (a) und (b) der Nitrosamine sind durch Mesomerie begünstigt. Sind R und R' verschieden, so können Konformationsisomere auftreten, die lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen wurden^[1]. Zur Umorientierung der Nitrosogruppe in (1) ist eine Freie Enthalpie der Aktivierung von ungefähr 23 kcal/mol nötig^[2]. Dies entspricht dem Grenzwert von ΔG^\ddagger , oberhalb dessen (a) und (b) in Lösung bei Raumtemperatur stabil sein sollten^[3].



(1), $\text{R} = \text{R}'$: CH_3

(2), R : $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, R' : $2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$

(3), R : $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, R' : $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Eine Trennung der Isomeren gelang uns bei (2) durch zweimalige präparative Dünnschichtchromatographie bei 6 °C an Kieselgel (Merck HF₂₅₄) mit Benzol als Laufmittel. Das Gemisch von (2a) und (2b), $\text{Fp} = 57$ –80 °C, stellten wir durch Nitrosieren von N-Benzyl-2,6-dimethylanilin her.

Die Isomeren in CCl_4 wurden durch ihre ^1H -NMR-Spektren identifiziert:

| | $\tau(\text{CH}_2)$ | $\tau(\text{CH}_3)$ | R_F | Fp (°C) |
|------|---------------------|---------------------|--------------|------------------|
| (2a) | 4,59 | 8,36 | 0,4 | 62–63,5 |
| (2b) | 5,09 | 8,11 | 0,6 | 86,5–88 |

Mit Nitrosamin-Strukturen sind auch die UV- und IR-Spektren vereinbar, die sich bei beiden Verbindungen nur wenig unterscheiden. Die Elementaranalysen und Molekulargewichte entsprechen Formel (2). Im kristallinen Zustand sind die Substanzen stabil. In CCl_4 stellt sich bei 36,5 °C, ausgehend von (2a) oder (2b), mit einer Halbwertszeit von 86 min ein Gleichgewicht (37,5 % (2a)) ein. Hieraus erhält man die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(2a)} = 8,6 \cdot 10^{-5}$ und $k_{(2b)} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ sowie $\Delta G_{(2a)}^\ddagger = (23,9 \pm 0,2)$ und $\Delta G_{(2b)}^\ddagger = (24,2 \pm 0,2)$ kcal/mol.

(3a) läßt sich durch Kristallisation auf 75 %, (3b) auf etwa 94 % anreichern^[4]. Die völlige Trennung wurde hier und bei

einigen ähnlichen Nitrosaminen noch nicht erreicht, weil die Äquilibrierung gegenüber (2) etwas erleichtert ist: $\Delta G_{(3a)}^\ddagger = 22,3$ und $\Delta G_{(3b)}^\ddagger = 23,2$ kcal/mol. Der Vergleich dieser Werte mit denen für (2) zeigt, daß die sperrige 2,6-Dimethylphenylgruppe wenig zur konformativen Stabilität von (2a) und (2b) beiträgt.

Die Anreicherung von Rotationsisomeren, die durch partielle Doppelbindungen stabilisiert sind, gelang bisher nur bei einem Thioformamid^[5], bei Mesitylencarbonsäureamiden^[6] und bei 2,6-Dimethylphenylformamiden^[7]; einige rotationsisomere Mesitylenthiocarbonsäureamide^[4] wurden vollständig getrennt. Es ist nicht sicher, daß sich auch Nitrosamine durch innere Rotation ineinander umwandeln, da eine Inversion am Nitroso-Stickstoffatom ebenfalls möglich ist.

Eingegangen am 13. Juni 1966 [Z 268]

[1] H. W. Brown u. D. P. Hollis, J. molecular Spectroscopy 13, 305 (1964); G. J. Karabatos u. R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964).

[2] C. E. Looney, W. D. Phillips u. E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. 79, 6136 (1957); W. D. Phillips, C. E. Looney u. C. P. Spaeth, J. molecular Spectroscopy 1, 35 (1957).

[3] Vgl. H. Eyring, J. chem. Physics 3, 107 (1935).

[4] A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).

[5] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963).

[6] A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1965, 1341.

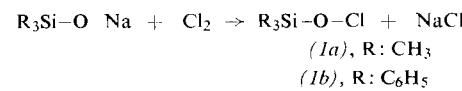
[7] T. H. Siddall III, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 155 (1965); A. Mannschreck u. A. Mattheus, unveröffentlichte Ergebnisse.

Triorganosilyl-hypochlorite

Von Dr. J. Dahlmann, Prof. Dr. A. Rieche und cand. chem. L. Austenat

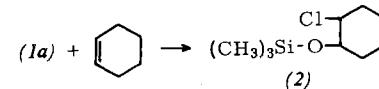
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Nach Berry sollen bei der Einwirkung von Chlor auf Natrium-triorganosilanolate Bis-triorganosilyl-peroxide gebildet werden^[1]. Die Nachprüfung ergab, daß nicht Silylperoxide, sondern die bisher unbekannten Triorganosilyl-hypochlorite entstehen. Durch Umsatz von Natrium-trimethylsilanolat bei –5 bis 0 °C und von Natrium-triphenylsilanolat bei –20 °C mit der berechneten Menge Chlor in trockenem CCl_4 konnte Trimethyl- (1a) bzw. Triphenylsilyl-hypochlorit (1b) mit über 80-proz. Ausbeute gewonnen werden.

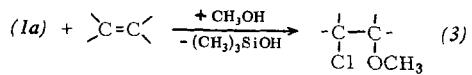


Die CCl_4 -Lösung von (1a) zeigt eine für die Hypochloritgruppe charakteristische scharfe UV-Absorptionsbande bei 260 μm , die bei (1b) von der breiten, strukturierten Absorptionsbande der Phenylgruppen überdeckt wird.

(1a) und (1b) konnten bisher nicht rein isoliert werden, da sie sich bereits in Lösung im Dunkeln bei 0 °C unter Chlorierung der organischen Reste am Silicium zersetzen und allgemein stark chlorierend wirken. An Olefine addieren sich (1a) und (1b) elektrophil. Aus (1a) und Cyclohexen (Molverh. 1:1) erhält man in siedendem CCl_4 unter Zusatz katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure 1-Chlor-2-trimethylsiloxy-cyclohexan (2) (Ausb. ca. 15 %), das auch aus Cyclohexen-oxid und Trimethyl-chlorsilan entsteht^[2]. Wesentlich

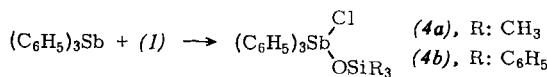


bessere Ausbeuten an (2) werden erhalten, wenn 1 Mol Trimethylsilanol zugesetzt wird. In Gegenwart von Methanol reagiert (1a) mit Olefinen analog dem tert.-Butylhypochlorit.



rit^[3] zu β -Chlor-methyläthern (3). Aus 1-Hepten wurde 1-Chlor-2-methoxyheptan und aus Cyclohexen 1-Chlor-2-methoxycyclohexan gewonnen.

(1a) und (1b) machen aus Jodidlösungen die äquivalente Jodmenge frei. Als Nachweisreaktion für die Hypochlorit ist besonders die schon unter 0 °C sehr schnell und mit guter Ausbeute ablaufende elektrophile Addition an Triorganodervative der Elemente der 5. Hauptgruppe geeignet. So werden aus (1a) und (1b) mit $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ die Stibino-heterosiloxane (4a) ($\text{Fp} = 89\text{--}90^\circ\text{C}$, aus Pentan; Ausb. 70%) und



(4b) ($\text{Fp} > 200^\circ\text{C}$ (Zers.), aus Benzol/Pentan, Ausb. 84%) erhalten. Mit Triphenylarsen bilden sich die (4) analogen Arsen-Verbindungen.

Eingegangen am 20. Juni 1966 [Z 265]

[1] K. L. Berry, US-Pat. 2692887 (1952), Chem. Abstr. 49, 13290 (1955).

[2] M. S. Malinovski u. M. K. Romantsevich, Ž. obšč. Chim. 27, 1873 (1957); Chem. Abstr. 52, 4471 (1958).

[3] M. Anbar u. D. Ginsburg, Chem. Reviews 54, 925 (1954); C. F. Irwin u. G. F. Hennion, J. Amer. chem. Soc. 63, 858 (1941).

geordnet werden (fest in KBr). Im UV-Spektrum zeigt (3) bei 280 m μ ein intensives Absorptionsmaximum.

Eingegangen am 21. Juni 1966 [Z 266]

[1] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1955, 2901.

[2] F. A. Hartman u. A. Wojciecki, J. Amer. chem. Soc. 88, 844 (1966).

5'-O-Methylthymidin

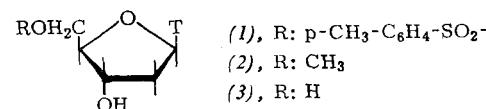
Von Dr. G. Kowollik, Chem.-Ing. K. Gaertner und Dr. habil. P. Langen

Institut für Biochemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

Der direkte nucleophile Ersatz einer primären Sulfonyloxygruppe durch Methoxyl ist bisher nur bei wenigen Pentose^[1] und Hexose-Derivaten^[2] gelungen. Wir haben die Methoden (Umsatz des Sulfonyl-Derivates mit konz. $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ unter Rückfluß oder im geschlossenen Gefäß bei 100 °C) auf ein Desoxyribonucleosid übertragen.

Aus 5'-O-Tosylthymidin (1) entstehen unter diesen Bedingungen 5'-O-Methylthymidin (2) (Ausb. 60%) und Thymidin (3) im Molverhältnis 7:3 bis 8:2. (2) kann von (3) durch

T: 1-Thyminyl



Verteilungschromatographie an Hyflo Super-Cel^[3] mit Äthylacetat/Isopropanol/Wasser (12:1:6 v/v) als Laufmittel getrennt und durch Umkristallisation aus 96-proz. Äthanol analysenrein erhalten werden. Wird 3'-O-Acetyl-5'-O-mesylthymidin analog (1) umgesetzt, so entstehen (2) und (3) in etwa gleicher Menge. (Mesyl = $\text{CH}_3\text{-SO}_2^-$).

(2): $\text{Fp} = 170,5^\circ\text{C}$; UV-Spektrum (H_2O): $\lambda_{\text{max}} = 265,5 \text{ m}\mu$, $\lambda_{\text{min}} = 234,5 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\text{max}} = 9500$; IR-Spektrum (KBr): 1090 cm^{-1} (OCH_3); $R_f = 0,63$ mit n-Butanol/Wasser/konz. wäsr. NH_3 (86:14:15 v/v).

3'-O-Acetyl-(2): $\text{Fp} = 154^\circ\text{C}$; $R_f = 0,75$.

(2) wird im Unterschied zu (3) durch Uridin-Desoxyuridin-Phosphorylase (EC 2.4.2.3.) oder Thymidin-Phosphorylase (EC 2.4.2.4.) nicht gespalten und hemmt die Spaltung von (3) durch diese Enzyme nicht.

Eingegangen am 22. Juni 1966 [Z 270]

[1] P. A. Levene u. A. L. Raymond, J. biol. Chemistry 102, 331 (1933); S. C. Williams u. J. K. N. Jones, Canad. J. Chem. 43, 3440 (1965).

[2] P. A. Levene u. A. L. Raymond, J. biol. Chemistry 97, 751 (1932); A. K. Mitra, D. H. Ball u. L. Long, J. org. Chemistry 27, 160 (1962).

[3] Produkt der Firma Johns-Manville Corporation. — Zur Arbeitstechnik siehe G. Etzold u. P. Langen, Chem. Ber. 98, 1988 (1965).

sec-O-Anthrachinone nach einem neugefundenen Biosyntheseprinzip^[1]

Von Prof. Dr. B. Franck und Dipl.-Chem. F. Hüper
Organisch-Chemisches Institut der Universität Kiel

und Doz. Dr. D. Gröger und Dr. D. Erge

Deutsche Akademie der Wissenschaften
Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle/Saale

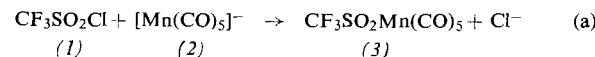
Die zehn kürzlich aufgeklärten Farbstoffe aus Mutterkorn, die Ergochromes^[1-4], lassen ein neuartiges Biosyntheseprinzip erkennen. Sie bilden eine Naturstoffgruppe von ungewöhnlicher Vollständigkeit, die alle zehn möglichen Dimeren-

Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan

Von Dr. E. Lindner und cand. chem. H. Weber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Aus Trifluormethansulfonyl-chlorid (1)^[1] und der starken Lewis-Base $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ (2) (Molverh. 1:1) entsteht bei -60°C in Tetrahydrofuran in etwa 40-proz. Ausbeute gemäß Gl. (a) eine tief orangegelbe, luftbeständige, praktisch in allen



organischen Lösungsmitteln lösliche, zwischen 50 und 53 °C schmelzende diamagnetische Verbindung. Auf Grund der Elementaranalyse und des IR-Spektrums handelt es sich um das Pentacarbonyl-trifluormethansulfonyl-mangan (3). Als Nebenprodukt erhält man stets $\text{ClMn}(\text{CO})_5$, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit in Diäthyläther von (3) getrennt werden kann.

Verwendet man FSO_2Cl an Stelle von (1), mit dem im Vergleich zur CF_3 -Gruppe noch elektronegativeren Fluor, so kommt es in Gegenwart von (2) zur Spaltung in SO_2 , F^- und Cl^+ ; Cl^+ gibt mit (2) quantitativ $\text{ClMn}(\text{CO})_5$.

Das IR-Spektrum von (3) (in CH_2Cl_2) zeigt gemäß einer „Pseudo-C_{4v}-Symmetrie“ vier sehr kurzwellige CO-Absorptionsbanden: 2158(ss) (A₁); 2100(s) (B₁); 2045,2041(sst) (E) und 2028(mst) cm^{-1} (A₁). Durch Symmetrieein niedrigung wird die an sich IR-verbotene B₁-Schwingung aktiv. Die S—O-Valenzschwingungen sind wegen des elektronen-anziehenden CF_3 -Restes im Gegensatz zu denjenigen von $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^[2] nach kurzen, im Vergleich zu (1) indessen ganz erheblich nach langen Wellen verschoben, denn das Mn-Atom stellt für die Metall-Schwerel-Rückgabebindung in (3) genügend d-Elektronen zur Verfügung: $\nu_{\text{as}} = 1217,5\text{(mst)}$; $\nu_s = 1089\text{(m)} \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht einer weitgehenden Lockerung der (p_π-d_π)O—S-Bindung und einer gleichzeitigen Bindungsfestigung der endständigen CO-Gruppen. Die C—F-Frequenzen erscheinen bei 1204(m) und 1154(m) cm^{-1} . Die schwache Absorption bei 807 cm^{-1} kann der symmetrischen Valenzschwingung der C—S-Bindung zu-