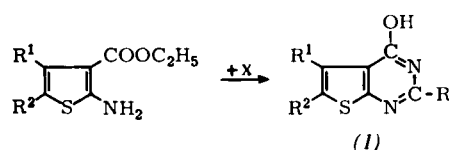


Neue 4-Hydroxythieno-pyrimidine

Von W. Ried und R. Gießel^[*]

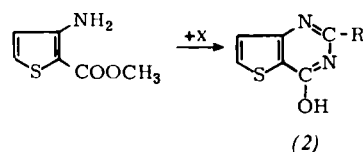
4-Hydroxythieno-pyrimidine sind bisher nur wenig bekannt und nur auf relativ komplizierten Wegen zugänglich^[1]. Wir fanden, daß sich aus 2-Aminothiophen-3-carbonsäureester^[2] und 3-Aminothiophen-2-carbonsäureester^[3] durch Umsetzung mit Nitrilen oder deren Abkömmlingen wie Imidsäureestern, Amidinen, Amidoximen und Säureamiden zum Teil mit guten Ausbeuten die meist als farblose Nadeln kristallisierenden 4-Hydroxythieno-pyrimidine erhalten lassen.

Aus 2-Aminothiophen-3-carbonsäureester entstehen 4-Hydroxythieno[2,3-*d*]pyrimidine (1).



R	R ¹	R ²	(1), Fp (°C)	(1), Ausb. (%)	X	Bedingungen
C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	214	25	C ₆ H ₅ -C(NH)OC ₂ H ₅	14 Std./160 °C
Cl ₃ C	CH ₃	CH ₃	248	40	Cl ₃ C-C(NH)OCH ₃	2 Std./130 °C
Cl ₃ C	H	C ₂ H ₅	220	50	Cl ₃ C-CN	8 Std./50 °C
C ₆ H ₅ -CH ₂	-(CH ₂) ₄ -		260	30	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CN	15 Std./AlCl ₃ /Siedetemp.
H	H	C ₆ H ₅	260	95	H ₂ N-CHO	15 Std./Siedetemp.

Aus 3-Aminothiophen-2-carbonsäureester erhält man 4-Hydroxythieno[3,2-*d*]pyrimidine (2).



R	(2) Fp (°C)	(2) Ausb. (%)	X	Bedingungen
<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄	276	45	<i>p</i> -H ₃ C-C ₆ H ₄ -C(NH)OC ₂ H ₅	15 Std./160 °C
Cl ₃ C	234	90	Cl ₃ C-C(NH)OCH ₃	12 Std./165 °C
H	220	50	H ₂ N-CHO	12 Std./Siedetemp.

Entscheidend für das Zustandekommen der Reaktion ist eine ausreichende Basizität des Stickstoffs im Aminothiophen-carbonsäureester gegenüber dem Carbonium-C-Atom der Nitrile bzw. der Nitril-Abkömmlinge. Dieser Zustand wird durch das polare Lösungsmittel Amylalkohol, die Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid oder von konz. Schwefelsäure als Katalysatoren oder durch Umsetzung der Komponenten ohne Lösungsmittel und ohne Katalysator bei erhöhter Temperatur erreicht. Zwischenstufen ließen sich nicht isolieren.

Darstellung der 4-Hydroxythieno[2,3-*d*]pyrimidine (1):

0,01 mol 2-Aminothiophen-3-carbonsäureester und äquimolare Mengen oder ein geringer Überschuß von Imidsäureester, Nitril oder Formamid werden unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Nach der Reaktion wird das Gemisch einige Zeit gekühlt (das Produkt kristallisiert oftmals schon in der Hitze aus), in wenig Äther eingetragen, abgesaugt und das Produkt mit Äther gewaschen. Die Substanzen werden unter Zusatz von Aktivkohle aus Alkohol oder Dioxan umkristallisiert.

Darstellung der 4-Hydroxythieno[3,2-*d*]pyrimidine (2):

1,57 g (0,01 mol) 3-Aminothiophen-2-carbonsäuremethylester und ein geringer Überschuß von Imidsäureester oder Formamid werden unter den angegebenen Bedingungen umgesetzt. Schon während des Erhitzens beginnt die Kristallisation. Das Gemisch wird kurze Zeit gekühlt, und das Kristallisat wird abgesaugt. Aus dem Filtrat erhält man durch nochmaliges Erhitzen über ein paar Stunden oft eine zweite Fraktion. Das vereinigte Kristallisat wird mit Äther gewaschen und aus Alkohol oder Dioxan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Eingegangen am 8. März 1967 [Z 672]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. R. Gießel
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7-9

[1] B. R. Baker, J. P. Joseph, R. E. Schaub, F. J. McEvoy u. J. H. Williams, J. org. Chemistry 18, 138 (1953).

[2] K. Gewald, E. Schinke u. H. Böttcher, Chem. Ber. 99, 94 (1966).

[3] Brit. Pat. 837086 (9. Juni 1960), Farbwerke Hoechst; Chem. Abstr. 54, 24798e,f,g (1960); H. Fießelmann, DBP. 1055007 (16. April 1959), Farbwerke Hoechst.

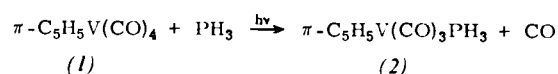
PH₃ — ein neuer Ligand in einem Übergangsmetall-Komplex

Von E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider^[*]

Frühere Versuche hatten ergeben, daß bei der thermischen Umsetzung von PH₃ mit V(CO)₆ unter Wasserstoffabspaltung ausschließlich die zweikernige, zwei PH₂-Brücken enthaltende Komplexverbindung [V(CO)₄PH₂]₂ entsteht^[1]. Uns

gelang nun photochemisch erstmals der Einbau von PH₃ als einzähnigem Liganden in eine Carbonylmetall-Verbindung durch Austausch von CO gegen PH₃.

Wir erhielten Tricarbonyl-cyclopentadienyl-phosphin-vanadin(1), π-C₅H₅V(CO)₃PH₃, bei mehrstündiger UV-Bestrahlung einer Lösung von π-C₅H₅V(CO)₄ in Tetrahydrofuran oder Benzol bei Raumtemperatur unter Phosphinatmosphäre^[**].



In Übereinstimmung mit der niedrigen Symmetrie von (2) treten in *n*-Hexan im ν_{CO}-Bereich drei scharfe IR-Banden bei 1975 (st), 1901 (st) und 1876 (sst) cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in C₆D₆ zeigt zwei Dubletts bei τ = 5,72 (Int. 5, C₅H₅) mit J_{P-V-C₅H₅} = 1,5 Hz und τ = 6,81 (Int. 3, PH₃) mit J_{P-H} = 324 Hz^[5].

Aus der Lage der ν_{CO}-Frequenzen (Tab. 1) folgt, daß die d_π-d_π-Rückbindung im PH₃-Komplex stärker sein muß als

Tabelle 1. ν_{CO} -Absorptionen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PX}_3$ -Komplexen und $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ in Hexan in cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{PH}_3$	1975 (st)	1901 (st)	1876 (sst)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [1]	1951	1874	1854
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$ [2]	1958	1880	1851
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [3]	1962	1884	1865
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$	2031	1931	1901

bei $\text{P}(\text{Alkyl})_3$ - und $\text{P}(\text{Aryl})_3$ -Liganden. Sie dürfte im Sinne einer kürzlich getroffenen Einteilung P-haltiger Liganden in Metallcarbonylen nach ihrer π -Acceptorstärke^[4] etwa der einer $\text{PCl}(\text{Aryl})_2$ -Gruppe entsprechen. Freies PH_3 zeigt in C_6D_6 ein Dublett bei $\tau = 9,13$ mit einer Kopplungskonstante $J_{\text{P-H}} = 186,5 \text{ Hz}$ ^[5], flüssiges PH_3 : $J_{\text{P-H}} = 182,2 \pm 0,3 \text{ Hz}$ ^[6]. Die starke Vergrößerung von $J_{\text{P-H}}$ im Komplex steht mit dem aus den ν_{CO} -Frequenzen zu folgernden entscheidenden Beitrag der Rückbindung Metall \rightarrow Phosphor zur Bindung von PH_3 nicht im Widerspruch.

Darstellung von (2):

Bei allen Operationen ist sorgfältig unter Schutzgas zu arbeiten. Bereits geringe Mengen Sauerstoff geben mit PH_3 explosive, bei Unterdruck selbstentzündliche Mischungen.

Ein Gramm (4,38 mmol) Tetracarbonyl-cyclopentadienyl-vanadin(I) (1) wird in einem 500-ml-Einhalskolben, der mit zwei Hahnansätzen versehen ist, in 30 ml Tetrahydrofuran oder Benzol gelöst. Der eine Hahnansatz ist über einen Dreiweghahn mit einem Unterdruck- und einem Überdruckmanometer, der zweite mit einer 200-ml-Kühlfalle verbunden, die ca. 68 mmol mit flüssigem N_2 einkondensiertes PH_3 enthält. Unter guter Kühlung von Reaktionskolben (-78°C) und Kühlfalle (-196°C) wird mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, anschließend das System abgeschlossen und die Kühlung von Kolben und Falle entfernt. Nach völligem Verdampfen des PH_3 und Sättigung des Lösungsmittels mit ihm verbleibt noch ein geringer Überdruck von 10–30 Torr in der Apparatur. Man bestrahlt die Lösung 8 Std. mit UV-Licht (Hochdruckbrenner Q 81, Quarzlampen GmbH., Hanau) unter kräftigem magnetischem Rühren und Abführung der von der UV-Lampe entwickelten Wärme.

Bei Beendigung der Umsetzung ist die ursprünglich orangefarbene Lösung braunrot geworden. Man verdrängt das gesamte Gas im Kolben durch N_2 , filtriert die Lösung über Filterwatte auf einer G3-Fritte und dampft im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Al_2O_3 S neutral aktiv, Fa. Riedel, 5% H_2O) mit Hexan gereinigt. Nach unverbrauchtem (1) (gelbe Zone) folgt (2) als rote Zone, die für sich aufgefangen, im Vakuum eingedampft und aus Pentan umkristallisiert wird. Nach 5-stündigem Trocknen im Hochvakuum erhält man (2) in blättchenförmigen, rotbraunen Kristallen vom $\text{Fp} = 110^\circ\text{C}$ (Zers.) (Ausbeute ca. 45%). (2) ist in Benzol mit roter Farbe gut, in Hexan und Pentan orangefarben mäßig gut löslich. Die Lösungen werden durch Luft in wenigen Minuten zersetzt.

Eingegangen am 11. September und 23. November 1967 [Z 673]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. E. Louis und Dipl.-Chem. R. J. J. Schneider
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] W. Hieber u. E. Winter, Chem. Ber. 97, 1037 (1964).

[2] E. O. Fischer u. R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 537 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 569 (1967).

[3] R. Tsumura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 38, 1901 (1965).

[4] W. Strohmeier u. F. J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

[5] Nach Untersuchungen von C. G. Kreiter.

[6] R. M. Lynden-Bell, Trans. Faraday Soc. 57, 888 (1961).

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erhielten wir nach ähnlichen Verfahren auch braunrotes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{PH}_3$ vom $\text{Fp} = 72^\circ\text{C}$ [$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5} = 6,30$ (Int. 5), $\tau_{\text{PH}_3} = 6,76$ (Int. 3), C_6D_6 , $J_{\text{P-Mn-C}_5\text{H}_5} = 2,8 \text{ Hz}$, $J_{\text{P-H}} = 327 \text{ Hz}$], blaßgelbes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ vom $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$ [$\tau_{\text{PH}_3} = 7,55$, C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 337,5 \text{ Hz}$], hellgelbes $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PH}_3$ vom $\text{Fp} = 36^\circ\text{C}$ [$\tau_{\text{PH}_3} = 7,85$

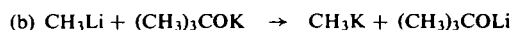
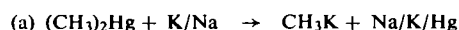
(ext. TMS), C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 365 \text{ Hz}$] sowie farbloses $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ [***] vom $\text{Fp} = 112^\circ\text{C}$ (Zers.) [$\tau_{\text{PH}_3} = 7,69$, C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 327 \text{ Hz}$] und farbloses $\text{W}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ [***] vom $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ [$\tau_{\text{PH}_3} = 7,49$, C_6D_6 , $J_{\text{P-H}} = 341 \text{ Hz}$].

[***] W. Bathelt, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1968.

Darstellung und Struktur des Methylkaliums

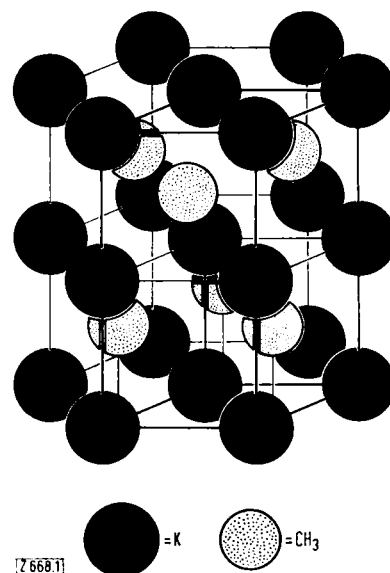
Von E. Weiss und G. Sauermann[*]

In Fortführung unserer Untersuchungen an Alkylverbindungen der Alkalimetalle^[1] konnten für CH_3K neue Darstellungsmethoden ausgearbeitet und seine Kristallstruktur ermittelt werden. Wir erhielten CH_3K (a) durch Umsetzung von in Pentan gelöstem Dimethylquecksilber mit einer flüssigen K-Na-Legierung im Überschuß und (b) durch die doppelte Umsetzung von in Äther gelöstem CH_3Li und K-tert.-Butylat bei -10°C .



Die Umsetzung von Alkyl lithium mit Alkali-tert.-Butylat in Hexan oder Heptan wurde bisher nur zur Darstellung von Na-Organen mit größeren Alkylresten verwendet und lieferte im Falle der K-Organen unreine Produkte^[2]. Wir fanden, daß die Reaktion auch in Äther ausgeführt werden kann und dann u.a. zur Darstellung von Methylkalium geeignet ist. Allerdings muß rasch und unter Kühlung gearbeitet werden, um eine Ätherspaltung durch das sehr reaktionsfähige CH_3K zu vermeiden. Außerdem wurde CH_3Li in geringem Überschuß verwendet, da Li-Alkyle auf ätherische Lösungen der höheren Alkalimetallalkyle stabilisierend wirken^[3]. Aus diesem Grunde enthalten die Produkte noch geringe Mengen an Li, sind aber röntgenographisch mit dem nach (a) dargestellten CH_3K identisch.

Die getrockneten Präparate sind stark pyrophore, farblose, mikrokristalline Kristallpulver, deren Röntgendiagramme hexagonal indizierbar sind mit den Gitterkonstanten $a_0 = 4,278$ und $c_0 = 8,288 \text{ Å}$. Die Struktur ist vom NiAs -Typ (Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mmc}$) mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle und einer röntgenographischen Dichte von $1,37 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Während CH_3Li ^[4] und sehr wahrscheinlich auch CH_3Na ^[5] tetramere Struktureinheiten mit einem inneren Metalltetraeder und vier umgebenden Methylgruppen bilden, liegen beim CH_3K erstmalig isolierte Methylgruppen im Gitter vor, die jeweils trigonal-prismatisch von sechs nächsten K-Atomen