

Abb. 13. Nachweis der Bildung dreidimensionaler Keime (J = Keimbildungsgeschwindigkeit, η_k = Keimbildungsüberspannung) (nach Elchhorn u. Fischer [35]).

entsteht. Mit den verfügbaren Daten läßt sich die Keimbildungsarbeit bei 100 mV Keimbildungsüberspannung η_{k_3} zu $2 \cdot 10^{-14}$ erg, bei 10 mV Überspannung zu $2 \cdot 10^{-12}$ erg errechnen. Diese Werte stimmen größtenteils mit Werten überein, die auf anderem Wege für die Bildung dreidimensionaler Keime von Ag, Pb und Hg auf Platineinkristallen gefunden wurden [24].

Eingegangen am 8. März 1968 [A 680]

ZUSCHRIFTEN

Bildung von 1,2-Dimethyl-cyclobutadien bei der Photolyse von Dimethyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrid^{[1][**]}

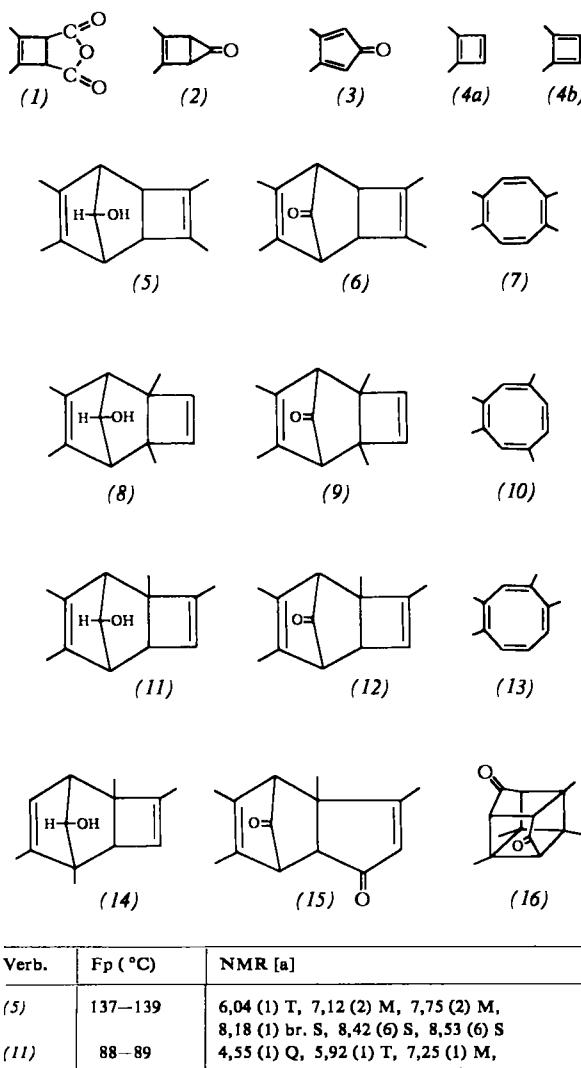
Von G. Maier und U. Mende^[*]

Das Belichten von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäure-anhydrid führt zu Produkten [permethylierte Derivate von (6), (7), (15) und (16)], deren Entstehung sich unter Annahme von Tetramethyl-cyclobutadien als Zwischenstufe zwangsläufig deuten läßt. Die gefundenen Substanzen genügen jedoch nicht als Beweis für diese Hypothese^[1].

Nach der Belichtung des Anhydrids (1) (Hanovia-450-W-Hg-Hochdruckbrenner, Vycor-Filter, Äther, 18 °C, 2 Std.) erhielten wir durch Chromatographie an Kieselgel ein Gemisch der drei isomeren Tetramethyl-cyclooctatetraene (7), (10) und (13)^[2] (Gesamtausbeute 8,8 %), o-Xylool (0,6 %), Durol (1,0 %), Pseudocumol (3,0 %), ein nicht trennbares Gemisch von Ketonen (11,5 %), das Dimere (15) des Dimethyl-cyclopentadienons (3) (8,1 %) und das Käfig-Diketon (16) (6,0 %). Die entscheidenden Zwischenprodukte scheinen die Ketone zu sein, denn das isolierte Ketongemisch gab bei erneuter Belichtung die gleichen Kohlenwasserstoffe [jedoch weniger (10)] wie (1).

Die Aromaten wurden gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch identifiziert. Aus dem Gemisch der Cyclooctatetraene konnte nur (13) sauber abgetrennt werden. Nach der Analyse des NMR-Spektrums des Gemisches betrug das Verhältnis (7):(10):(13) etwa 5:2:10. Um das Ketongemisch besser analysieren zu können, wurde es mit LiAlH₄ reduziert. Die entstandenen Alkohole konnten säulenchromatographisch getrennt werden. Jedes Keton gab stereospezifisch nur einen Alkohol. Die Alkohole (5) und (11) – und damit auch die Ketone (6) und (12) – lagen im Verhältnis 1:2 vor. Der Alkohol (8) wurde nicht gefunden, dafür aber eine kleine Menge des Isomeren (14) [Struktur aus dem NMR-Spektrum abgeleitet].

Die erhaltenen Verbindungen beweisen, daß bei der Photolyse von Anhydriden des Typs (1) tatsächlich Cyclobutadiene gebildet werden, denn: Photolytische Abspaltung von CO₂ zu (2), dessen Ringöffnung zu (3) und Addition des aus (2) durch CO-Eliminierung entstandenen Dimethylcyclobutadiens (4) an (3) sollte die Ketone (6), (9) und (12) geben. Sofern Cyclobutadien ein rechteckiges Singulett-Molekül mit lokalisierten Doppelbindungen^[3] ist und einer schnellen Valenzisomerisierung unterliegt, müßten – vorausgesetzt, daß sterische Faktoren keine Selektivität bedingen – die drei Ketone im Verhältnis 1:1:2 entstehen. Auf allen anderen plausiblen Wegen [Dimerisierung von (2) oder (3) oder Reaktion von (2) mit (3) und nachträgliche Abspaltung von CO] dürften sich nur die Ketone (6) und (9) oder Verbindungen mit völlig anderer Struktur bilden. Die relativen Mengen der isolierten Tetramethyl-cyclooctatetraene, Aro-



Verb.	Fp (°C)	NMR [a]
(5)	137–139	6,04 (1) T, 7,12 (2) M, 7,75 (2) M, 8,18 (1) br. S, 8,42 (6) S, 8,53 (6) S
(11)	88–89	4,55 (1) Q, 5,92 (1) T, 7,25 (1) M, 7,75 (1) M, 8,10 (2) M, 8,40 (3) br. S, 8,46 (3) br. S, 8,49 (3) D, 8,57 (3) S
(14)	40–41,5	[b] 4,55 (2) M, 6,40 (1) M, 7,66 (1) M, 8,08 (1) M, 8,43 (3) D, 8,52 (1) S, 8,56 (3) D, 8,63 (3) S, 8,94 (3) S
(15)	142–144 [c]	3,99 (1) Q, 6,94 (1) Doppel-D, 7,36 (1) D, 7,58 (1) D, 7,95 (3) D, 8,32 (6) S, 8,65 (3) S
(16)	148–150 [d]	7,69 (2) S, 7,86 (2) S, 8,79 (6) S, 8,89 (6) S

[a] τ-Werte, Zahl der Protonen, Art der Aufspaltung. Lösungsmittel CDCl₃, TMS als innerer Standard. [b] In CCl₄. [c] IR (CCl₄): C=O-Banden bei 1705 und 1785 cm⁻¹. [d] IR(CCl₄): Bande bei 1755 cm⁻¹.

maten und Alkohole sprechen dafür, daß Dimethyl-cyclobutadien in den Formen (4a) und (4b) reagiert, die zweifach methylierte Doppelbindung in (4a) jedoch weniger additonsfreudig als die unsubstituierte ist^[***].

Eingegangen am 18. November 1968 [Z 907]

[*] Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. U. Mende
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Kleine Ringe, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: G. Maier u. U. Mende, Angew. Chem. 80, 532 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 537 (1968).

[2] R. Criegee, W. Eberius u. H.-A. Brune, Chem. Ber. 101, 94 (1968).

[3] M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. 87, 3255 (1965).

[***] Anmerkung bei der Korrektur (8. Jan. 1969): Beim Belichten von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid [1] in einem organischen Glas (Äthanol, Isopentan, Äther) bei -196 °C tritt eine tiefgelbe Farbe auf, die beim Auftauen der Matrix sofort verschwindet. Als Reaktionsprodukte können nur das Addukt von Tetramethyl-cyclobutadien an Tetramethylcyclopentadienon und das Dime der Tetramethylcyclopentadienons [permethylierte Analoga zu (6) und (15)] isoliert werden. Diese Verbindungen können während der Photolyse noch nicht vorgelegen haben, denn sonst müßten — wie Kontrollversuche zeigten — auch deren Photoprodukte [z.B. Octamethyl-cyclooctatetraen oder permethyliertes Käfig-Diketon (16)] gefunden werden.

Damit ist gezeigt, daß Tetramethyl-cyclobutadien und Tetramethyl-cyclopentadienon, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einem Glas eingefroren, als Monomere existenzfähig sind.

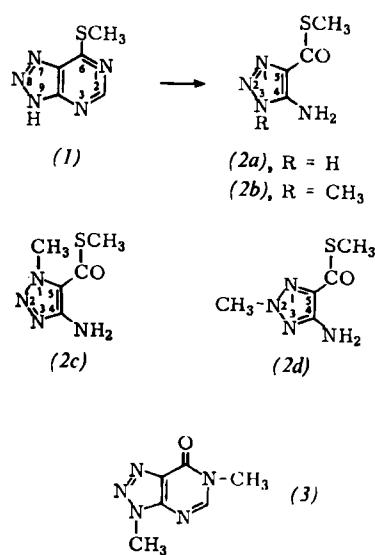
Hydrolyse von 6-Methylthio-8-azapurinen zu Thiolestern von 1,2,3-Triazolcarbonsäuren

Von A. Albert^[*]

6-Methylthio-8-azapurin (1) liefert beim viertelstündigen Kochen in 1N HCl fast quantitativ 4-Amino-1,2,3-triazol-5-carbonsäuremethylthioester (2a), $F_p = 201$ °C, der durch Abfiltrieren isoliert wurde.

Die 7-, 8- und 9-Methylderivate von (1)^[1] gehen analog in (2d), (2c) bzw. (2b) über ($F_p = 132$, 108 bzw. 215 °C). Die Verbindungen (2a)–(2d), die sich nur wenig in siedendem Wasser lösen, aber gut aus wenig Methanol umkristallisiert werden können, sind gegen Säuren beständig.

Die UV-Maxima der Thiolester liegen zwischen 287 und 312 nm ($\log \epsilon \approx 4.0$ in CH₃OH), die IR-Spektren (Kristalle)



zeigen zwei sehr starke Banden um 1640 (C=O) und 900 cm⁻¹ (=C—S). Im ¹H-NMR-Spektrum (in [D₆]-DMSO/D₂O) traten zwei Signale bei $\tau = 6,2$ (N—CH₃) und 7,7 (S—CH₃) auf (TMS als innerer Standard).

Für Thiolester von Heterocyclen gab es bis jetzt kaum Beispiele; in der Benzolreihe sind dagegen zahlreiche Vertreter bekannt, deren sehr starke IR-Banden im hier beobachteten Bereich liegen^[2]. Daß nicht die isomeren Thionester vorliegen, wird durch die Stabilität von (2a)–(2d) und die fehlende IR-Absorption zwischen 1000 und 1200 cm⁻¹ bewiesen^[3].

Mit wäßrigem Ammoniak (Röhren bei 20 °C und anschließendes Kochen unter Rückfluß) entstehen aus (2a)–(2d) unter Entwicklung von viel Methylthiol die Säureamide, die durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden^[1b–1d]. Wäßriges Methylamin gibt die erstmals hergestellten N-Methylamide, z.B. die von (2d) und (2b) abgeleiteten Verbindungen ($F_p = 235$ bzw. 105 °C). 4-Amino-3-methyl-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-N-methylamid [aus (2b)] liefert beim Erhitzen mit Formamid auf 225 °C 1,9-Dimethyl-6-oxo-dihydro-8-azapurin (3), $F_p = 207$ °C, $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm ($\log \epsilon = 3,92$ in H₂O)^[4], das kaum mit 9-Methyl-6-oxo-dihydro-8-azapurin verunreinigt ist und durch Abfiltrieren isoliert wurde.

Die Thiolester können reduktiv zu 4-Amino-1,2,3-triazol-5-carbaldehyd und 4-Amino-5-aminomethyl-1,2,3-triazol (oder ihren kernmethylierten Derivaten) entschwefelt werden^[5].

Eingegangen am 5. November 1968 [Z 900]

[*] Prof. Dr. A. Albert
Department of Medical Chemistry,
John Curtin School of Medical Research,
Australian National University
Canberra (Australien)

[1] Herstellung der vier Ausgangsmaterialien a) R. Weiss, R. K. Robins u. C. W. Noell, J. org. Chemistry 25, 765 (1960); b) A. Albert u. K. Tratt, J. chem. Soc. (London) C 1968, 344; c) A. Albert, ibid. 2076; d) ibid., im Druck.

[2] R. A. Nyquist u. W. J. Potts, Spectrochim. Acta 15, 514 (1959).

[3] L. J. Bellamy in N. Kharasch: Organic Sulphur Compounds. Pergamon Press, Oxford 1961, Bd. 1, S. 55.

[4] Vgl. [1c]: 254 nm ($\log \epsilon = 3,98$) für 6-Hydroxy-9-methyl-8-azapurin.

[5] E. Mosettig, Org. Reactions 8, 229 (1954).

Mesoionische 3-Methylen-1,2,4-triazole^[**]

Von R. Grashey und Margit Baumann^[*]

Zahlreiche mesoionische Systeme^[1] enthalten exocyclic gebundene Heteroelemente. Wir berichten nunmehr über mesoionische 1,2,4-Triazolabkömmlinge (7) mit Kohlenstoff als exocyclicem Bindungspartner, die wir aus N²,N³-disubstituierten Amidrazonen und 3,3-Bis(methylthio)acrylnitril-Derivaten (5)^[2,3] erhielten.

Die klassische Synthese von Amidrazonen des Typs (3) (Methode B)^[4,5] aus Imidsäurechloriden und monosubstituierten Hydrazinen liefert bei Verwendung von Arylhydrazinen überwiegend die N¹,N³-disubstituierten Amidrazone (4). Vor der Umsetzung mit (5) müssen (3) und (4) voneinander getrennt werden. Arbeitet man dagegen mit Methylhydrazin in Acetonitrillösung, so dominiert die Bildung von (3) ($R^2 = CH_3$), so daß die Isolierung der Amidrazone unterbleiben kann.

Das bei der anschließenden Reaktion mit (5) resultierende Gemisch von (7) und wenig (8) läßt sich durch Kristallisation leicht trennen.

Ausschließlich zu N²,N³-disubstituierten Amidrazonen (3) gelangt man bei der Einwirkung primärer Amine auf Methylthio-hydrazoniumjodide (2) (Methode A). Auch hier wurden die Amidrazone vielfach nur *in situ* hergestellt.