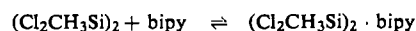


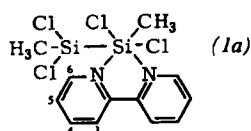
In Benzol und Tetrahydrofuran ist der Komplex (1) mit schwach gelber Farbe gut löslich, liegt aber nach dem kryoskopisch bestimmten Mol.-Gew. (gef. in Benzol 177) und den NMR-Spektren weitgehend in die Ausgangsverbindungen dissoziiert vor (s. Tabelle). Im UV-Spektrum der THF-Lösung (10^{-3} mol/l; farblos) treten nur die beiden Banden von bipy unverändert auf (235, 281 nm); im Festkörperspektrum (Nujolaufschlammung) erscheint zusätzlich eine breite, schwächere Absorptionsbande ohne deutliches Maximum, die sich bis 600 nm erstreckt. Die gelbe Farbe wird auf Charge-transfer-Übergänge zurückgeführt. Leitfähigkeitsmessungen mit (1) in Acetonitril bei 25 °C ergaben keine Veränderung gegenüber dem reinen Lösungsmittel.

Im Vakuum ist die Verbindung (1) bei 40–50 °C sublimierbar, wobei sie nach dem Massenspektrum auch im Dampfzustand vollständig dissoziiert. Das Lösungsdissoziationsgleichgewicht



kann bei tieferer Temperatur weitgehend in Richtung des Komplexes verschoben werden. In THF-Lösung spaltet das einfache SiCH_3 -Protonenresonanzsignal bei –85 °C in zwei Linien gleicher Intensität auf, während die bipy-Signale komplexgebundenem bipy entsprechen (vgl. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ni} \cdot \text{bipy}$ [3]).

Diese Ergebnisse stimmen mit dem Strukturvorschlag (1a) überein, wo in einem molekularen Addukt bipy nur an ein Si-Atom gebunden ist (Nichtäquivalenz der beiden Si-Methylgruppen!).



Weitergehende Aussagen über die Anordnung des bipy in dieser Struktur (*cis-cis* oder *cis-trans* zum benachbarten Si-Atom) sind noch nicht möglich. Zur Zeit wird eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt [4]. Während die feste Verbindung bei Raumtemperatur über Monate keine Veränderung erkennen läßt, sind Lösungen von (1) in THF oder Dioxan bei 25 °C nicht stabil; sie wandeln sich innerhalb einiger Wochen zu tiefrotbraunen Lösungen um, aus welchen ein röntgenamorpher, nach ^1H -NMR-Untersuchungen stöchiometrisch zusammengesetzter Bipyridyl-Siliciumkomplex noch unbekannter Konstitution isoliert werden kann. Oberhalb 150 °C zerfällt auch dieses Zwischenprodukt in CH_3SiCl_3 und nicht identifizierte höhere Methylchlorsiliciumverbindungen, wobei das Chlorsilan katalytisch wirkt.

Wie $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$ setzt sich Si_2Cl_6 mit bipy in Pentan ausschließlich zum gelblich-weißen 1:1-Addukt (2) um, was durch Analysen, Röntgenpulveraufnahmen (eigenes Diagramm; kein bipy, $\text{SiCl}_4 \cdot \text{bipy}$, $\text{bipy} \cdot \text{HCl}$) und die thermische Empfindlichkeit von (2) (Dunkelgrünfärbung oberhalb 80 °C) gesichert ist. In Tetrahydrofuran verläuft die Reaktion schon bei 25 °C unter Dunkelgrünfärbung und Zersetzung innerhalb weniger Minuten. Der feste Komplex (2) ist dagegen bei 25 °C völlig beständig.

^1H -NMR-Daten (ν_0 in Hz bei 60 MHz; TMS = 0 Hz) von (1) und seinen Komponenten (ca. 10-proz. in THF).

	T (°C)	SiCH_3	bipy- H^3	- H^4	- H^5	- H^6
$(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$	32	61.0	—	—	—	—
bipy	32	—	509.3	465.1	433.5	516.0
(1)	32	60.0	508.2	466.4	435.3	517.9
$(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$	–85	65.2	—	—	—	—
bipy	–85	—	530.5	488.0	455.3	536.0
(1)	–85	50.5; 47.5	552.5	531.3	499.6	619.2

Tetrachlordimethyldisilan-Bipyridyl (1)

Auf 2.87 g (18.4 mmol) in gereinigtem Pentan gelöstes bipy werden bei vermindertem Druck 3.19 g (15.0 mmol) $(\text{Cl}_2\text{CH}_3\text{Si})_2$

aufkondensiert. Bei langsamem Erwärmen unter Rühren auf Raumtemperatur entsteht ein gelber Niederschlag, der nach 2 Std. unter Luftausschluß abfiltriert und mehrmals mit trockenem Pentan gewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril kann (1) in großen, gelben, durchsichtigen Kristallen erhalten werden: Fp = 102 °C (Zers.). Ausbeute: 3.7 g (70%). Bei auch nur geringem Überschuß der Chlorsilankomponente verfärbt sich der zuerst gelbe Niederschlag während einer Stunde dunkelgrün, wobei zugleich CH_3SiCl_3 entsteht.

Hexachlordisilan-Bipyridyl (2)

wird analog durch Aufkondensieren einer geringeren als äquimolaren Menge von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2$ auf eine bipy-Lösung in Pentan hergestellt. Ausbeute praktisch quantitativ. Ein Lösungsmittel für diesen Komplex wurde nicht gefunden. Zers.-P. 108 °C (unter Grünfärbung).

Debyeogramm: (CuK_α) 5.9 sst, 6.6 sst, 7.6 ss, 8.8 m, 9.65 ss, 10.6 s, 11.75 sst, 13.4 m, 14.25 m, 14.75 m, 15.85 st, 20.5 s, 22.65 ss, 24.75 ss, 26.65 ss, 28.25 ss, 30.05 ss, 31.5 ss.

Eingegangen am 22. Mai 1968,
in veränderter Form am 19. Juni 1969 [Z 21]

[*] Doz. Dr. D. Kummer, Dipl.-Chem. H. Köster und
Dipl.-Chem. M. Speck
Institut für Anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

[1] U. Wannagat, K. Hensen u. F. Vielberg, Mh. Chem. 99, 431 (1968).

[2] A. Kaczmarczyk u. G. Urry, J. inorg. nuclear Chem. 26, 415 (1964); G. Urry, ibid. 26, 409 (1964); A. Neumaier, Dissertation, Universität München 1960.

[3] H. Günther u. S. Castellano, Z. Naturforsch. 23b, 1113 (1968).

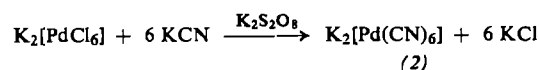
[4] H. G. v. Schnering et al., noch unveröffentlicht.

Kalium-hexacyanopalladat(IV)

Von H. Siebert und A. Siebert [*]

Hexacyanoplatinate(IV) sind vor einigen Jahren erstmalig beschrieben worden [1]. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ (1) bildet sich aus $\text{K}_2[\text{PtJ}_6]$ und KCN durch Reaktion im festen Zustand und ist sehr stabil. Dies ließ die Existenz von Hexacyanopalladaten(IV) als möglich erscheinen, obwohl Pd^{IV} -Verbindungen allgemein viel unbeständiger als die entsprechenden Pt^{IV} -Verbindungen sind.

Eine Synthese analog derjenigen von (1) gelingt nicht. $\text{K}_2[\text{PdJ}_6]$ ist nicht bekannt, $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ und $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$ reagieren im festen Zustand und in wäßriger Lösung mit KCN unter vollständiger Reduktion des Pd^{IV} , teils zu Tetracyanopalladat(II), teils zu metallischem Palladium. Dagegen ist die Synthese von $[\text{Pd}(\text{CN})_6]^{2-}$ in wäßriger Lösung möglich, wenn man die Reduktion durch Zusatz von Kalium-peroxodisulfat verhindert.



Aus dem Reaktionsgemisch fällt bei fraktionierender Kristallisation zunächst $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ an, dann (2) und schließlich $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und K_2SO_4 . Die Anwesenheit von (2) in den einzelnen Fraktionen kann an der charakteristischen IR-Bande bei 2185 cm^{-1} festgestellt werden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 19%; $\text{K}_2[\text{PdBr}_6]$ als Ausgangsverbindung ergibt schlechtere Ausbeute.

Die Kristalle von (2) sind farblose, sechsseitige, domatisch begrenzte Prismen. Das Salz ist mäßig löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äthanol und unlöslich in Äther. Oberhalb 160 °C zerfällt es langsam; bei Raumtemperatur ist es beständig gegen Wasser, verdünnte Säuren, konzentrierte Salpetersäure und Bromwasser. Konzentrierte Schwefel- und Salzsäure bei Raumtemperatur sowie siedendes Wasser zersetzen (2) langsam unter Reduktion zu Tetracyanopalladat(II) und Palladium(II)-cyanid. Im IR-Spektrum von (2) tritt die CN-Valenzschwingung bei 2185 cm^{-1} auf, also wesentlich

höher als bei $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ (2136 cm^{-1}). Die Verhältnisse sind ähnlich denen bei den entsprechenden Platinverbindungen^[2].

Kalium-hexacyanopalladat(IV) (2)

Eine Suspension von 20.0 g (0.05 mol) K_2PdCl_6 in einer Lösung von 1.35 g (5 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 250 ml Wasser wird langsam unter Rühren einer Lösung von 29.3 g (0.45 mol) KCN und 12.2 g (0.045 mol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 2.3 l Wasser zugegeben. Aus der klaren, gelb gefärbten Reaktionslösung werden die Produkte durch Einengen im Vakuum bei 40°C fraktionierend kristallisiert. Die Fraktionen, welche $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ enthalten (IR-Bande bei 2185 cm^{-1}), werden vereinigt und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eingegangen am 12. Juni 1969 [Z 23]

[*] Prof. Dr. H. Siebert und Dipl.-Chem. A. Siebert
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] J. J. Tscherniajew u. A. W. Babkow, Doklady Akad. Nauk SSSR 152, 882 (1963).

[2] H. Siebert u. A. Siebert, Z. Naturforsch. 22b, 674 (1967).

Stereospezifische Synthese von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen durch polare 1,4-Cycloaddition^[1] [**]

Von R. R. Schmidt^[*]

Die polare 1,4-Cycloaddition^[2] nimmt formal eine Mittelstellung zwischen der synchronen Diels-Alder-Reaktion und der zweistufigen 1,4-dipolaren Cycloaddition^[3] ein.

Die polare 1,4-Cycloaddition des Benzamidomethyliumions (2) an Olefine^[4] führte zu einem unerwarteten, für die me-

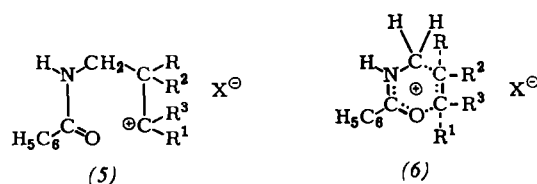
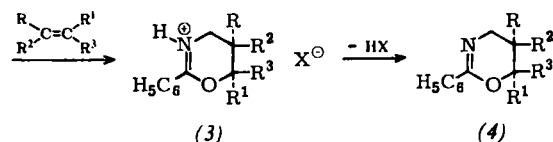
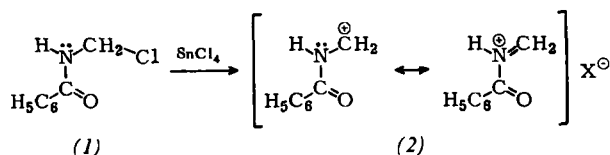


Tabelle 1. Aus (1), Olefinen und SnCl_4 synthetisierte 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4).

(4)	R	R ¹	R ²	R ³	K _p (°C/Torr)	Ausb. (%)	j ^{a, b}	j ^{a, c}
(a)	H	H	—(CH ₂) ₄ —		110/0.01 [4]	85		
(b)	H _b	H _a	H _b	OAc	102/0.001 [4]	81	3.2 (t)	
(c)	H _b	H _a	H _c	C ₆ H ₅	143/0.002 [4]	82	4.1	8.9
(d)	CH ₃	H _a	H _c	C ₆ H ₅	144/0.001 [a]	95		9.1
(e)	CH ₃	H _a	H _c	CH ₃	70/0.005 [b]	93		9.1
(f)	H _b	H _a	CH ₃	CH ₃	77/0.005 [c]	89	3.5	

[a] Fp = 84°C ; [b] Fp = 44°C ; [c] $n_D^{20} = 1.5420$.

chanistische Diskussion wichtigen Ergebnis^[2e]: Wird (2) aus *N*-(Hydroxymethyl)benzamid durch Protonenkatalyse in Eisessig^[4] oder aus *N*-(Chlormethyl)benzamid (1) mit Zinn(IV)-chlorid in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform^[2c] in situ erzeugt, dann werden in regiospezifischer^[5] und stereospezifischer Reaktion 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazi-

niumsalze (3) gebildet. Diese wurden in Form der freien Basen (4) isoliert. Mit der zuletzt genannten Methode sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. Die spezifische Bildung der in Tabelle 1 aufgeführten 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4a)–(4f) wurde aus NMR-Untersuchungen abgeleitet. Die ermittelten Kopplungskonstanten entsprechen den Werten, die aus Strukturmodellen von (4a)–(4f) mit Hilfe der Karplusgleichung abgeschätzt werden können^[6].

Die Stereospezifität der Reaktion stellt einen zweistufigen Reaktionsablauf mit (5) als Zwischenprodukt^[4] in Frage. Durch dieses Ergebnis wird vielmehr eine synchrone, wenn auch nicht unbedingt gleichschnelle Bildung der beiden neuen σ -Bindungen^[7] mit (6) als Übergangszustand nahegelegt.

5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine (4): 0.01 mol (1) und 0.011 mol Olefin wurden in 30 ml wasserfreiem CHCl_3 bei 0°C innerhalb von 5 min mit 0.01 mol SnCl_4 , gelöst in 10 ml wasserfreiem CHCl_3 , versetzt. Nach 2 Std. wurde das Reaktionsgemisch bei 0°C in 50 ml 2 N NaOH eingerührt, die Chloroform-Phase abgetrennt, mit Pottasche getrocknet und (4) durch Destillation gewonnen.

Eingegangen am 6. Juni 1969 [Z 28]

[*] Doz. Dr. R. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Polare 1,4-Cycloaddition, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: [2e].

[2] a) R. R. Schmidt, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 387 (1964); b) Angew. Chem. 76, 991 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 804 (1964); c) Chem. Ber. 98, 334 (1965); d) Angew. Chem. 77, 218 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 241 (1965); e) Tetrahedron Letters 1968, 3443.

[3] R. Huisgen u. K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. 688, 98 (1965).

[4] W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966).

[5] Zur Definition vgl. A. Hassner, J. org. Chemistry 33, 2684 (1968).

[6] R. R. Schmidt, unveröffentlicht.

[7] A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashy u. E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192 (1967).

Nucleophile Substitutionen mit Pyrimidinnucleosid-N³-natriumsalzen

Von H. Seliger und F. Cramer^[*]

Wie aus der pH-Abhängigkeit der UV-Spektren der Pyrimidinnucleoside^[1] ersichtlich ist, werden in alkalischen Medium die Nucleobasen an N³ deprotoniert. Die entstehenden Pyrimidinnucleosid-N³-Anionen können als Nucleophile in Additions- und Substitutionsreaktionen eintreten^[2]. Wir haben in nichtwäßrigem Medium die N³-Natriumsalze von Uridin- und Thymidinderivaten hergestellt und ihre Reaktionen mit Aralkylhalogeniden untersucht.

2',3'-O,O-(2,4-Dimethoxybenzyliden)uridin (1a)^[3], gelöst in 1,2-Dichloräthan, wird mit der stöchiometrischen Menge Natriumäthanolat in Äthanol versetzt. Nach Abziehen des Äthanol fällt Petroläther das Natriumsalz (1b). Analog wird 3',5'-O,O-Ditriethylthymidin (1c) in das Natriumsalz (1d) umgewandelt. Das Uridin-N³-natriumsalz (1e) fällt aus einer äthanolischen Lösung von Uridin auf Zusatz von Natriumäthanolat. Die UV-Spektren der Natriumsalze, aufgenommen in wasserfreiem CH_2Cl_2 oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, stimmen mit den Spektren der entsprechenden Nucleoside und Nucleosid-derivate in wäßrig-alkoholischer KOH (pH > 12) überein: (1b), $\lambda_{\text{max}} = 261\text{ nm}$, $\lambda_{\text{min}} = 246\text{ nm}$; (1d), $\lambda_{\text{max}} = 264\text{ nm}$, $\lambda_{\text{min}} = 250\text{ nm}$; (1e), $\lambda_{\text{max}} = 261\text{ nm}$, $\lambda_{\text{min}} = 242\text{ nm}$.

Die Umsetzung der Pyrimidinnucleosid-natriumsalze mit Aralkylhalogeniden (2) in inerten, wasserfreien Lösungsmitteln liefert N³-aralkylierte Derivate (3), deren UV-Spektren sich vom neutralen zum alkalischen Bereich nicht mehr