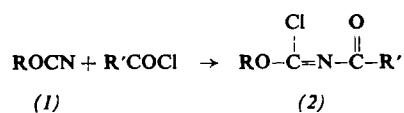


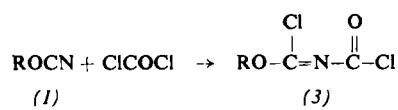
kohlensäureesterhalogenide (2) in Ausbeuten zwischen 45 und 90% entstehen^[6]. Die Verbindungen (2) sind überraschend stabil, größtenteils sogar destillierbar. Ihr Halogenatom ist leicht gegen Nucleophile austauschbar.



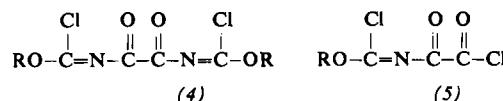
- [5] *E. J. Zirner, Grigat u. R. Pütter*, DBP 1293753 (18. Februar 1966), Farbenfabriken Bayer AG.
 - [6] *E. Grigat u. R. Pütter*, Dtsch. Pat.-Anm. P 1768678.1 (15. Juni 1968), Farbenfabriken Bayer AG.
 - [7] *E. Grigat u. R. Pütter*, Dtsch. Pat.-Anm. P 1668108.6 (9. März 1968), Farbenfabriken Bayer AG.
 - [8] *E. Grigat u. R. Pütter*, Dtsch. Pat.-Anm. P 1905562.0 (5. Februar 1969), Farbenfabriken Bayer AG.
 - [9] *E. Grigat u. R. Pütter*, Dtsch. Pat.-Anm. P 1928130.2 (3. Juni 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

R	R'	(2)		(3)		(4)		(5)	
		Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Fp (°C)		Fp (°C)	
C ₆ H ₅	CH ₃	71/0.15		66/0.18		103—104		96—99	
CCl ₃ —CH ₂	CH ₂ Cl	97/0.3		76—78/0.5					
p-Cl—C ₆ H ₄	CHCl ₂		47	104/0.7		136—137		44—46	
C ₆ H ₅	CCl ₃	108/0.4							
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	138/0.3	74—76						
p-CH ₃ —C ₆ H ₄	2,5-Cl ₂ —C ₆ H ₃	169/0.3	68—69	81—82/0.18				145—146	
α-Naphthyl								(Zers.)	66—68

Schon bei 0 bis 20 °C addiert sich Phosgen glatt an (1) zu *N*-Chlorformyl-iminokohlensäureesterhalogeniden (3) [7].



Das Halogenatom an der Formylgruppe ist reaktiver als das andere; die Chloratome lassen sich nacheinander gegen Nucleophile austauschen. (1) mit halbmolaren Mengen Oxalylchlorid umgesetzt ergibt einheitlich *N,N'*-Bis(alkoxy- oder aryloxychlormethylen)oxamid (4), während mit überschüssigem Oxalylchlorid nur (5) erhalten wird^[8,9].



Die Halogenatome in (4) und (5) sind ähnlich reaktiv wie die in (2) und (3).

Gleichartige Umsetzungen gelangen auch mit Cyanamiden anstelle von Cyansäureestern und Oxalsäurehalbester(halb-thioester, halbamid)halogeniden, (Thio-)Kohlsäureester-halogeniden, Trichlormethylsulfonylchlorid und Chlorcar-bonylsulfonylchlorid anstelle von Säurechloriden.

Arbeitsvorschrift:

23.8 g (0.2 mol) Phenylcyanat werden langsam einer Lösung von 29.4 g (0.2 mol) Dichloracetylchlorid in 100 ml Toluol zugetropft. Die exotherme Reaktion ist nach einstündigem Rühren bei Rückflußtemperatur (116 °C) beendet. Man trennt wenig ausgefallenes Triphenylcyanurat (0.9 g) ab und engt die Lösung im Wasserstrahlvakuum ein. Nach Destillation des für Folgeumsetzungen hinreichend reinen Rohproduktes (50 g) werden 38 g (72 % Ausb.) der Verbindung (2) mit $R = C_6H_5$ und $R' = CHCl_2$ vom K_p 99 °C/0.2 Torr erhalten.

Eingegangen am 16. Juni 1969 [Z 34]

[*] Dr. E. Grigat
Wissenschaftliches Laboratorium der Zwischenproduktent-
abteilung der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

[1] a) Übersichten: *E. Grigat* u. *R. Pütter*, *Angew. Chem.* 79, 219 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 206 (1967); b) *D. Martin*, *Z. Chem.* 7, 123 (1967).

[2] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 98, 1359 (1965).

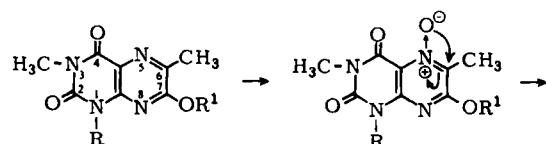
[3] D. Martin u. A. Weise, Chem. Ber. 100, 3736 (1967).

[4] Siehe [1a], S. 231 bzw. S. 218.

Eine neue Pteridin→Purin-Umwandlung

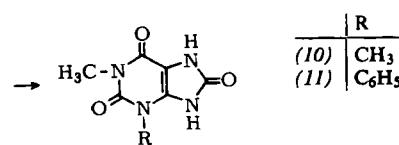
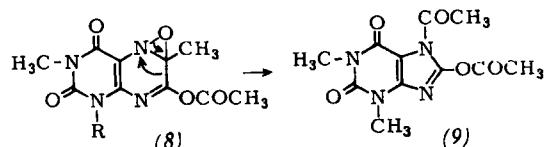
Von W. Hützenlaub, G. B. Barlin und W. Pfleiderer [*]

Während die Umwandlung von Purinen in Pteridine auf chemischem Wege^[1,2] schon mehrfach beschrieben wurde und eine derartige Ringerweiterung bei der Biosynthese der Pteridine^[3] eine entscheidende Rolle spielt, ist die umgekehrte Reaktion, die Ringkontraktion vom Pyrazin- zum Imidazolkern, bisher nur bei einer enzymatischen Reaktion mit Hilfe des Organismus *Alcaligenes faecalis* beobachtet worden^[4,5]. Wir haben nun gefunden, daß die durch H_2O_2 -Oxidation aus 7-Hydroxy-1,3,6-trimethyl-2,4-dioxotetrahydropteridin (1) bzw. dem 3,6-Dimethyl-1-phenyl-Derivat (2) entstehenden 5-Oxide (4) bzw. (5) beim Kochen mit Acetanhydrid nicht unter Boekelheide-Umlagerung in die 6-Acetoxyethyl-Derivate übergehen, sondern vielmehr unter Ringverengung zur 1,3-Dimethyl- (10) bzw. 1-Methyl-3-phenylharnsäure (11) reagieren.



	R	R ¹
(1)	CH ₃	H
(2)	C ₆ H ₅	H
(3)	CH ₃	CH ₃

	R	R ¹
(4)	CH ₃	H
(5)	C ₆ H ₅	H
(6)	CH ₃	CH ₃
(7)	CH ₃	COCH ₃



Zur Klärung des Verlaufs dieser Ringkontraktion wurde zunächst versucht, das 1,3,6-Trimethyl-7-methoxy-2,4-dioxo-tetrahydropteridin-5-oxid (6) mit Acetanhydrid in gleicher

Weise zur Reaktion zu bringen, jedoch resultierte hieraus lediglich unter Desoxygenierung das Ausgangsprodukt (3). Durch Isotopenversuche läßt sich zeigen, daß nur bei Markierung der Position 7 in (4) mit [¹⁴C] radioaktive 1,3-Dimethylharnsäure erhalten wird, wogegen das [6-¹⁴C]-Derivat (4) sowie die Umsetzung mit [1-¹⁴C]-Acetanhydrid zu keiner Aktivität im Purin-Derivat führten. Man darf aus diesen Befunden schließen, daß (4) durch das Acetanhydrid zunächst zum 7-Acetoxy-1,3,6-trimethyl-2,4-dioxotetrahydropteridin-5-oxid (7) acetyliert wird und sich dadurch der nucleophile Angriff des N-Oxid-Sauerstoffs auf das benachbarte C-Atom 6 zu (8) erleichtert. (8) wird dann durch Valenzisomerisierung zum 8-Acetoxy-7-acetyl-1,3-dimethylxanthin (9) stabilisiert, welches allerdings bislang noch nicht in Substanz, sondern lediglich in Form seines Hydrolyseproduktes, der 1,3-Dimethylharnsäure (10), isoliert werden konnte.

Die neuartige Umlagerungsreaktion scheint allgemeinerer Natur zu sein, da in neuester Zeit auch bei den Chinoxalonen Ringverengung zu Benzimidazol-2-onen^[6] beobachtet wurde.

1,3-Dimethylharnsäure (10)

0.5 g 7-Hydroxy-1,3,6-trimethyl-2,4-dioxotetrahydropteridin (4) werden in 5 ml Acetanhydrid 20 min unter Rückfluß gekocht. Anschließend engt man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt aus verdünntem Ammonium/HCl um. Umkristallisation aus viel Wasser ergibt 0.32 g

Synthesen von und mit Verbindungen $R_3El-Hg-ElR_3$ ($El = C, Si, Ge, Sn$)^[1]

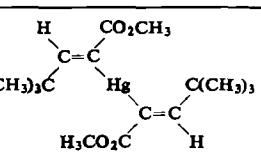
Von W. P. Neumann und U. Blaukat^[*]

Vielseitige Reaktionen mit R_3Si-Hg - und R_3Ge-Hg -Bindungen, z.B. Additionen^[2, 3], warfen die Frage nach dem Verhalten der analogen R_3C-Hg -Gruppe auf.

Die einfachste Bis(tert.-alkyl)quecksilber-Verbindung, $[(CH_3)_3Cl_2Hg$ ^[4] (1), entsteht nach der Grignard-Methode bei 0 °C in Tetrahydrofuran und kann nach chromatographischer Reinigung (Al_2O_3 neutral; Äther) mit 60-proz. Ausbeute in farblosen Kristallen erhalten werden: $Fp = 56-58$ °C, $Kp = 80$ °C/10⁻⁴ Torr. Sie wurde durch Elementaranalyse sowie ¹H-NMR-Spektrum ($\tau = 8.8$, $J^{199}Hg-CH_3 = 103.6$ Hz) charakterisiert, ist gaschromatographisch einheitlich, luftempfindlich und zerfällt sich unter Argon erst oberhalb 120 °C.

Die C-Hg-Bindungen in (1) sind sehr reaktionsfähig; sie übertreffen darin diejenigen in $(C_2H_5)_2Hg$ deutlich^[9]. Wir untersuchten Anlagerungsreaktionen, z.B. an $-N=N-$ oder $-C\equiv C-$ Gruppen (s. Tabelle 1): Die quecksilberhaltigen Addukte wurden direkt oder nach Hydrolyse durch Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert; die angegebenen *cis*- oder *trans*-Strukturen folgen aus den NMR-Spektren.

Tabelle 1. Addition von $[(CH_3)_3Cl_2Hg$ an $-N=N-$ und $-C\equiv C-$ Bindungen.

Reaktionspartner für (1)	$H_5C_2O_2C-N=N-CO_2C_2H_5$	$H_5C_2O_2C-C\equiv C-CO_2C_2H_5$	$H-C\equiv C-CO_2CH_3$
Reaktionsbedingungen (°C/Std.)	-20/0.17	0/4	25/330
Produkt	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C \quad C(CH_3)_3 \\ \qquad \quad \\ H_5C_2O_2C-N \quad N-CO_2C_2H_5 \\ \qquad \quad \\ (CH_3)_3C-Hg \quad Hg-C(CH_3)_3 \end{array} $ a) $H_5C_2O_2C-N-CO_2C_2H_5$ b) $H_5C_2O_2C-N-CO_2C_2H_5$	nicht isoliert	
Eigenschaften	a) farbloses Öl; unrein b) farblose Kristalle; $Fp = 193$ °C	schwachgelbes Öl	farblose Kristalle; $Fp = 95$ °C
Nach Hydrolyse	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C \quad C(CH_3)_3 \\ \qquad \quad \\ H_5C_2O_2C-N \quad N-CO_2C_2H_5 \\ \qquad \quad \\ H \qquad H \end{array} $ a) $H_5C_2O_2C-N-CO_2C_2H_5$ b) $H_5C_2O_2C-N-CO_2C_2H_5$	$ \begin{array}{c} H_5C_2O_2C \quad CO_2C_2H_5 \\ \qquad \quad \\ C=C \quad H \end{array} $ (CH ₃) ₃ C	$ \begin{array}{c} H \quad CO_2CH_3 \\ \quad \\ C=C \quad H \end{array} $ (CH ₃) ₃ C

(84%) farblose, kristalline 1,3-Dimethylharnsäure (10), $Fp > 360$ °C^[7], $Fp > 360$ °C, chromatographisch identisch mit authentischem Material.

Eingegangen am 19. Juni 1969 [Z 35]

[*] Dr. W. Hutzenlaub, Dr. G. B. Barlin und Prof. Dr. W. Pfeiderer^[**]
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

[**] Neue Anschrift:
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz
775 Konstanz, Postfach 733

- [1] A. Albert, Biochem. J. 65, 124 (1957).
- [2] W. Pfeiderer, Chem. Ber. 92, 2468 (1959).
- [3] F. Weygand, H. Simon, G. Dahms, M. Waldschmidt, H. J. Schliep u. H. Wacker, Angew. Chem. 73, 402 (1961).
- [4] W. S. McNutt, J. biol. Chemistry 238, 1116 (1963).
- [5] W. S. McNutt u. S. P. Damle, J. biol. Chemistry 239, 4272 (1964).
- [6] Y. Ahmad, M. S. Habib, A. Mohammady, B. Bakhtiar u. S. A. Shamsi, J. org. Chemistry 33, 201 (1968).
- [7] E. Fischer u. H. Clemm, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 3094 (1897); H. Biltz u. M. Heyn, Liebigs Ann. Chem. 423, 185 (1921).

Tabelle 2. Verbindungen $(R_3El)_2Hg$ ($El = Si, Ge, Sn$), dargestellt nach Gl. (1).

Produkt	Reaktionsbedingungen (°C/Std.)	Eigenschaften	Ausbeute (%)
$[(C_2H_5)_3Si]_2Hg$	90-100/72	gelb, flüssig; $Kp = 100$ °C/ 0.3 Torr [3]	50
$[(CH_3)_3Ge]_2Hg$	25/30 in Benzol	gelbe Kristalle; $Fp = 120$ °C [3]	90-95 [5]
$[(C_2H_5)_3Ge]_2Hg$	25/18	tiefgelb, flüssig; $Kp = 110$ °C/ 0.05 Torr [2, 3]	98
$[(CH_3)_3Sn]_2Hg$	-25/2	tiefrote Kristalle; Zers.-Pkt. = -10 °C	75
$[(C_2H_5)_3Sn]_2Hg$	-25/8	gelb, flüssig; Zers.-Pkt. = -10 °C	73
$[(C_4H_9)_3Sn]_2Hg$	-25/24	gelb, flüssig; Zers.-Pkt. = -10 °C	50-70