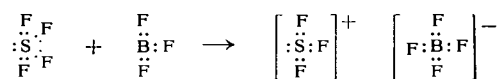


Ursache der Fluoro...onium-Salzbildung ist offensichtlich der Umstand, daß Elektronen-Oktetts oder -Duodezets gegenüber Gruppierungen von 6, 10 oder 14 Valenzelektronen bevorzugt sind:



Eingegangen am 3. März 1958 [Z 585]

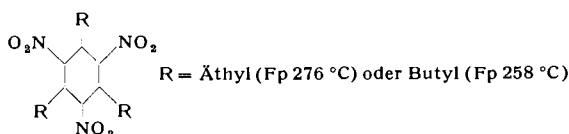
¹⁾ Über Fluorosulfonium- und Oxofluorosulfonium-Salze wurde am 18. Febr. 1957 im anorgan.-chem. Kolloquium der Freien Univers. Berlin berichtet. — ²⁾ W. L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 77, 1152 [1952]. — ³⁾ L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 234, 144 [1956]. — ⁴⁾ Zu Beginn unserer Untersuchungen waren die Verbindungen $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$, $\text{BrF}_2^+\text{AuF}_4^-$ (A. A. Woolf u. H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] 1949, 2865; A. G. Sharpe, ebenda 1949, 2901), $\text{SeF}_3^+\text{SO}_3\text{F}^-$, $(\text{SeF}_3^+)_2\text{VOF}_6^{2-}$ (R. D. Peacock, ebenda 1953, 3617) bekannt. Inzwischen sind unabhängig von uns die Koordinationsverbindungen der Tetrafluoride der Schwefelgruppe auch von N. Bartlett u. P. L. Robinson (Chem. and Ind. 1956, 1351) dargestellt worden.

Umsetzung von Trinitrobenzol mit Grignard-Reagentien

Von Dr. TH. SEVERIN

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg-L.

Läßt man auf sym.-Trinitrobenzol in ätherischer Lösung Alkylmagnesiumbromid in geringem Überschuß einwirken, so erhält man einen gelblichen Niederschlag. Bei anschließender Zersetzung mit verd. wäßriger Essigsäure scheiden sich aus der zunächst klaren ätherischen Phase nach mehrstündigem Stehenlassen farblose Kristallnadeln ab, die sich durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigen lassen. Es sind 1.3.5-Trialkyl-2.4.6-trinitro-cyclohexane (Elementaranalyse; UV-Spektrum, Maximum unter 220 mμ; IR-Spektren deuten auf aliphatische Nitro-Gruppen).



Bisher war bei Umsetzungen von Grignard-Reagentien mit aromatischen Nitro-Verbindungen stets ein Angriff des Alkylmagnesium-halogenids an der Nitro-Gruppe beobachtet worden, und es wurden Amine und Hydroxylamine isoliert¹⁾.

Eingegangen am 24. Februar 1958 [Z 579]

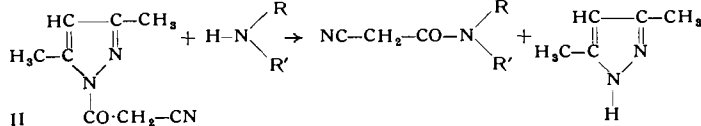
¹⁾ M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Non-metallic Substances, Prentice-Hall, Inc., New York 1954.

Cyan-acethydrazid zur Darstellung von Stickstoff-Heterocyclen, II

1-Acyl-3.5-dimethyl-pyrazole als Acylierungsmittel

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. B. SCHLEIMER¹⁾
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Cyan-acethydrazid gibt mit Acetylaceton im basischen Milieu das N-Aminopyridon (I), im sauren 1-Cyan-acetyl-3.5-dimethyl-pyrazol (II), welches bei längerem Kochen mit Wasser den Cyanacetyl-Rest abspaltet²⁾. Es zeigte sich, daß Aminolysen schon unter milden Bedingungen in sehr kurzer Zeit ablaufen und neben 3.5-Dimethyl-pyrazol in guten Ausbeuten die cyanacetylierten Amine liefern.



Wir konnten (vgl. Tab. 1) Cyanacetyl-Derivate von Aminen und selbst von Hydraziden herstellen, welche nach anderen Verfahren entweder überhaupt nicht oder aber in wesentlich geringerer Ausbeute erhalten werden. Berücksichtigt man noch, daß II eine gut haltbare Verbindung darstellt, die sehr leicht und in guter Ausbeute aus Cyanessigester, Hydrazinhydrat und Acetylaceton zugänglich ist, so ist der präparative Vorteil des neuen Verfahrens offensichtlich.

Cyanacetyl-Verbindung.	Fp °C	% d.Th.	Ausb. n. and. Verf.
N,N'-bis-(Cyanacetyl)-o-phenylen-diamin	229,5–230	45	—
2-Cyanacetamido-pyridin	160–161	65	— ³⁾
4-Cyanacetamido-antipyrin	225–226	85	—
N,N-bis-(Cyanäthyl)-cyanacetamid	122,5–123	70	—
β-Cyanacetyl-phenylhydrazin	105–106	60	33 % ⁴⁾ bzw. 55 %
α,β-bis-(Cyanacet)-hydrazid	195–196	78	16 % ⁴⁾
β-Thioglycyl-cyanacethydrazid	196–197,5	80	—
α-Cyanacetyl-benzaldehyd-phenylhydrazon	201,5–203	40	—

Tabelle 1

Die Cyanacetylierungen wurden in siedendem Äther oder Benzol ausgeführt, in einigen Fällen erwies sich auch Eisessig bei Zimmertemperatur als vorteilhaft; Reaktionsdauer 10 bis 60 min.

Aber auch andere Säurereste R sind so auf Amine und Hydrazide übertragbar. Entspr. 1-Acyl-3.5-dimethyl-pyrazole wurden durch Kondensation der Säurehydrazide mit Acetylaceton in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von HCl auf ebenfals einfache Weise dargestellt (vgl. Tab. 2). Über Versuche in der Pyrazolon-Reihe sowie mit anderweitig substituierten Pyrazolen wird noch berichtet werden.

	R =	Fp bzw. Kp °C
	—CO—CH ₂ —CN ³⁾	118–121
	—CO—CH ₃ ⁴⁾	Kp ₁₂ mm 70
	—CO—C ₆ H ₅ ⁵⁾	Kp ₁₂ mm 158
	—CO—CH ₂ —C ₆ H ₅	56,5–58
	—CO—C ₆ H ₄ NO ₂ —(p)	121,5–122,5
	—CO—CH ₂ —SH	118–119,5
	—CO—NH ₂ ⁶⁾	112–113
	—CS—NH ₂ ⁶⁾	97–98

Tabelle 2

Eingegangen am 21. Februar 1958 [Z 576]

¹⁾ B. Schleimer, Teil der Dissertation, Univ. Frankfurt/M., 1958. — ²⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ³⁾ C. F. H. Allen, J. van Allan u. C. V. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 66, 1805 [1944]. — ⁴⁾ A. Weißberger u. H. D. Porter, ebenda 65, 52 [1943]. — ⁵⁾ F. Seidel u. Mitarb., Ber. d. sch. chem. Ges. 68B, 1913 [1935]. — ⁶⁾ F. L. Scott, J. org. Chemistry 1957, 820; diese Arbeit bestätigt unsere Versuchsergebnisse in der Reihe der Pyrazol-N-carbonamide.

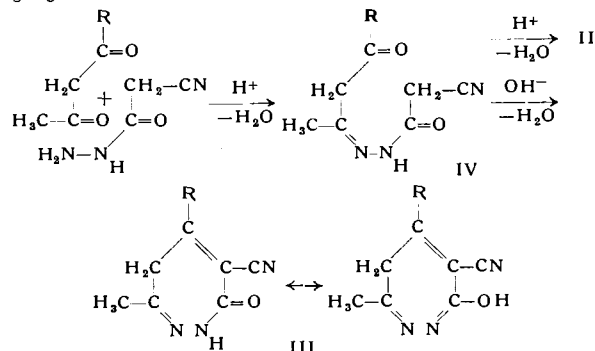
Cyan-acethydrazid zur Darstellung von Stickstoff-Heterocyclen, III

Heterocyclische 7-Ringe durch Umsetzung von 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen mit Cyan-acethydrazid

Von Prof. Dr. W. RIED und E.-U. KÖCHER¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die Kondensation von Cyan-acethydrazid mit Acetylaceton gibt die in der vorstehenden Zeitschrift geschilderten Produkte I und II²⁾, jedoch nicht den 7-Ring III. Dieser sollte u. a. wie folgt zugänglich sein:



Versuche, das Mono-cyan-acetylhydrazon des Acetylacetons (IV) darzustellen, waren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart weniger Tropfen Essigsäure erfolgreich. Durch Nachbehandlung