

Die Auslösung der Reaktion durch Basen deutet darauf hin, daß sie durch nucleophile Verdrängung eines Acetat-Ions im Blei(IV)-acetat durch das Anion der Dicarbonsäure eingeleitet wird. Ob das gemischte Blei(IV)-salz IV direkt in einer Fragmentierungsreaktion³⁾ zerfällt, bleibt noch abzuklären.

Eingegangen am 9. Mai 1958 [Z 620]

¹⁾ W. von E. Doering, M. Farber u. A. Sayigh, J. Amer. chem. Soc. 74, 4370 [1952]. — ²⁾ W. von E. Doering u. M. Finkelstein, J. org. Chemistry 23, 141 [1958]. — ³⁾ C. A. Grob, Experientia [Basel] 13, 126 [1957].

Biheterocyclen aus Cyanessigsäurehydrazid und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen

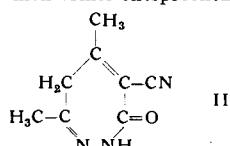
Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe, 21. Mitteilung¹⁾

Von Dr. PAUL SCHMIDT, Dr. KONRAD MEIER und Dr. J. DRUEY

Forschungslaboratorien der Ciba AG., Basel
Pharmazeutische Abteilung

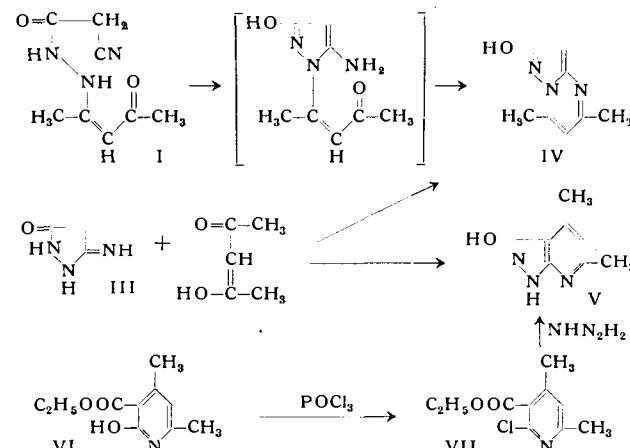
Cyanessigsäurehydrazid haben wir zur Bereitung von einfachen Heterocyclen verwendet²⁾ und dabei auch Acetylacetone damit umgesetzt. Arbeiten von W. Ried und Mitarbeitern^{3,4)} veranlassen uns, einige zusätzliche Resultate bekanntzugeben. Insbesondere können wir nachweisen, daß durch Ringschluß des Monocyan-acetylhydrazons und des Acetylacetons I nicht II³⁾, sondern IV entsteht.

Durch Behandlung von I mit verd. Natronlauge entsteht eine Verbindung der Summenformel entsprechend II, Fp 233–234 °C.



Ihre Unverseifbarkeit mit Säure und Lauge — auch nach längerem Kochen wird sie unverändert zurückhalten — ist mit Konstitu-

tion II wohl unvereinbar. Auch fehlt im IR-Spektrum eine Bande im Bereich der Cyano-Gruppe (4,5 μ).



Für die Verbindung $C_8H_9ON_3$ kamen daher auch die Konstitutionen IV oder V in Frage. Die Umsetzung des aus Cyanessigsäurehydrazid in alkalischer Milieo erhaltenen 3-Imino-5-oxopyrazolidins III mit Acetylacetone ergab zwei Produkte, die nach der Summenformel isomer und chemisch sehr ähnlich sind. Das eine schmilzt bei 335–337 °C, das andere bei 233–234 °C. Nach Mischschmelzpunkt, IR- und UV-Spektrum ist das tieferschmelzende mit der aus I erhaltenen Verbindung identisch. Zum Nachweis, welchem Produkt Formel IV bzw. V zuzuordnen ist, stellten wir das Pyrazolo-pyridin V durch Umsetzung von 2-Chlor-3-carboxy-4,6-dimethyl-pyridin VII mit Hydrazinhydrat her. Die erhaltene Verbindung ist identisch mit dem höherschmelzenden der beiden obigen Produkte, womit ihm die Konstitution V zugewiesen ist. Dem Ringschlußprodukt des Monocyan-acetylhydrazons des Acetylacetons I kommt daher die Formel des 2-Hydroxy-5,7-dimethyl-pyrazolo[2,3-a]pyrimidins IV⁵⁾ zu.

Eingegangen am 24. April 1958 [Z 618]

¹⁾ 20. Mitt., s. P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 41, 306 [1958]. — ²⁾ P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 37, 134 [1954]; 37, 1467 [1954]; 37, 1829 [1954]; diese Ztschr. 66, 747 [1954]. — ³⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ⁴⁾ W. Ried u. E. U. Köcher, diese Ztschr. 70, 164 [1958]. — ⁵⁾ Diese Verbindung wurde auch von P. Papini u. Mitarb., Gazz. chim. ital. 84, 769 [1954], bei der Kondensation von 3-Imino-5-oxo-pyrazolidin mit Acetylacetone erhalten und wurde fälschlicherweise als Pyrazolo-pyridin V beschrieben.

Versammlungsberichte

Quantometertagung

Bad Godesberg, 6. bis 8. März 1958

Die klassische, auf Bunsen und Kirchhoff zurückgehende und 1959 auf ein hundertjähriges Bestehen zurückblickende Emissionspektralanalyse hat sich über mehrere Jahrzehnte nur spektroskopischer und spektrographischer Methoden bedient. Lundegårdh¹⁾ verdankt seinen Ruf als Begründer der modernen Flammenphotometrie der Tatsache, daß er aus der noch recht schwerfälligen spektrographischen Flammenanalyse außer durch organisatorische Maßnahmen durch Verwendung von Photozellen als lichtelektrische Empfänger an Stelle von Photoplatten ein elegantes Schnellverfahren für Reihenuntersuchungen von Bodenproben mache. Diese Abkehr von der Photoplatte mußte zwangsläufig zuerst bei der Flammenanalyse der Alkalien eintreten, da deren linienarme Spektren wenige, sehr intensive Spektrallinien aufwiesen. Häufig genügen Farbfilter zum Ausblenden des gewünschten Flammenspektralbereiches, wodurch lichtstarke Anordnungen mit geringen Anforderungen an die Lichtempfindlichkeit der Photozellen erreicht werden. Ebenso bedeutsam ist die Konstanz der Linienemission in den Flammen, die es gestattet, aus der Messung nur einer Linienintensität auf die Elementkonzentration in der versprühten Lösung zu schließen, wenn man nur alle anderen äußeren Bedingungen konstant hält.

Alle diese Bedingungen sind für die Spektralanalyse der Schwermetalle nicht erfüllt. Je größer der Linienreichtum in den Spektren, desto größer sind die Anforderungen an das Auflösungsver-

¹⁾ H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Verlag G. Fischer, Jena 1934.

mögen und die Dispersion der Spektralapparate. Die Lichtstärke der Nachweilspektren wird gleichzeitig so schwach, daß Photozellen und Photoelemente als Empfänger nicht mehr geeignet sind. Erst mit dem Auftauchen industriell hergestellter Photo-sekundärelektronenvervielfacher (photomultiplier) um 1935 konnte sich hier eine analoge Entwicklung wie bei der Flammenanalyse anbahnen.

Diese Entwicklung begann kurz vor dem 2. Weltkrieg im Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, wo Thanheiser und Heyes²⁾ eine Spektralanalyse von Stahl auf Chrom und Mangan durch lichtelektrische Messungen an Funkenspektren ausführten; sie luden mit den erhaltenen Photoströmen Elektrometer auf. Die Bedeutung dieser Arbeiten wurde damals in Deutschland nicht erkannt, ihre folgerichtige Weiterführung durch den Ausbruch des Krieges verhindert. In den Vereinigten Staaten führte dagegen eine enge Zusammenarbeit der optischen Industrie (Herstellung leistungsfähiger optischer Gitter) und der modernen Verstärkertechnik zum Bau von Großgeräten, gern als „Analysenautomaten“ bezeichnet, die dann kurz nach dem Kriege auf dem europäischen Markt erschienen und in Deutschland unter dem Sammelnamen „Quantometer“ bekannt wurden, obwohl diese Bezeichnung nur einer bestimmten Herstellerfirma geschützt war.

Die Benutzung solcher direkt registrierenden Spektralapparate für die laufende Überwachung der industriellen Produktion be-

²⁾ A. Thanheiser u. I. Heyes, Arch. Eisenhüttenwes. 11, 31 [1937].