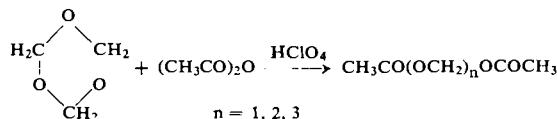


Niedermolekulare Polyoxymethylen-diacetate aus Trioxan

Von Ing. CSc. J. Tomiška und Ing. E. Spousta

Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie,
Brünn/Tschechoslowakei

Wir haben festgestellt, daß Mono-, Di- und Tri-oxymethylen-diacetate (I, II, III) glatt und fast quantitativ durch Spaltung des Trioxans in Essigsäureanhydrid-Lösung bei Gegenwart von starken Mineralsäuren, besonders Perchlorsäure, entstehen:



Man erhitzt z. B. 1 Mol Essigsäureanhydrid und 0,2 cm³ 60-proz. Perchlorsäure auf 60 °C und setzt innerhalb 10 min 0,22 Mol Trioxan dazu (lebhafte exotherme Reaktion). Der Anhydridüberschuß wird nachher durch Eingießen des Reaktionsansatzes in eine Wassersuspension von Natriumbicarbonat neutralisiert. Dann extrahiert man mit Äther und erhält nach Eindampfen 62 g eines ölichen, gelblichen Produktes. Der Anhydridgehalt (Verseifungszahl berechnet als Essigsäureanhydidgehalt nach Staudinger [1]) beträgt 69,7 %, was genau einem äquimolaren Gemisch von I und II entspricht (theor. 69,4 %); Ausbeute 94 %. Die Trennung der Produkte gelingt glatt durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck. Die Konstanten der so erhaltenen I und II stimmen mit denen von Staudinger [1, 2] überein. Das Verfahren ist in weiten Temperatur- und Konzentrationsgrenzen variabel, wobei die Zusammensetzung des Produktes unverändert bleibt.

Unterhalb -20 °C entsteht neben I und II auch III (theor. Anhydridgehalt 53,12 %). Bei 65 °C bildet III schon 80 % des Reaktionsproduktes. Die Auf trennung gelang in der bereits beschriebenen Weise.

An Stelle von Essigsäureanhydrid können entspr. auch andere Anhydride, z. B. Buttersäure- oder Benzoesäure-anhydrid verwendet werden.

Vermutlich handelt es sich bei der Reaktion um eine kationische Spaltung des Trioxanringes, die mit der Acetylierung der Spaltprodukte verbunden ist.

Eingegangen am 26. Januar 1962 [Z 220]

[1] H. Staudinger u. M. Lüthy, Helv. chim. Acta 8, 41 (1925).

[2] H. Staudinger, R. Singer, H. Johner, M. Lüthy, W. Kern, D. Russidis u. O. Schweitzer, Liebigs Ann. Chem. 474, 145 (1929).

Überführung von Dienen in Azine, Pyrazole und Pyrazoline mit Natriumhydrazid und Hydrazin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. Horst Müller und Dipl.-Ing. Ch. Kosel

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

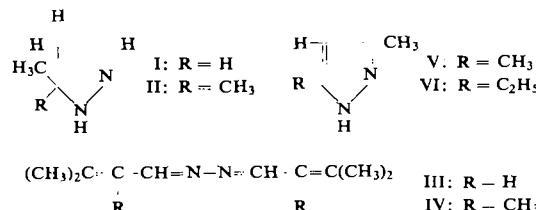
Butadien-(1.3), dessen 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-Derivat sowie Pentadien-(1.3) reagieren in Äther bei Gegenwart von Hydrazin schon unterhalb 20 °C mit Natriumhydrazid [1] unter stürmischer Ammoniak-Entwicklung. Zur entspr. Umsetzung mit Hexadien-(2.4) muß dagegen auf 50–60 °C erhitzt werden. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen. Die Pyrazolin-, Azin- bzw. Pyrazol-Struktur der Basen I–VI läßt erkennen, daß bei der gleichzeitigen Einwirkung von Na-

triumhydrazid und Hydrazin auf die untersuchten Diene nach der Hydrazid-Addition stets Dehydrierungsreaktionen erfolgen. Lediglich das beim Versuch mit Butadien-(1.3) [2] neben dem Pyrazolin I gewonnene N,N-Dicrotyl-hydrazin stellt ein nicht-dehydriertes Additionsprodukt dar.

Diene	Reaktionsprodukte	Ausb. %
Butadien-(1.3) [2]	N,N-Dicrotyl-hydrazin neben 5-Methyl-Δ ² -pyrazolin [3] (I)	32 25
	5,5'-Dimethyl-Δ ² -pyrazolin (II; K _{p15} 42–43 °C) neben β,β'-Dimethyl-crotonaldazin (III; Fp 108 °C)	15 63
	2,3-Dimethyl- butadien-(1.3)	70
Pentadien-(1.3)	3,5-Dimethyl-pyrazol [3] (V)	54
Hexadien-(2.4)	3-Methyl-5-äthyl-pyrazol (VI; K _{p0,2} 79–80 °C)	53

Tabelle 1

II bis IV sowie VI sind anscheinend noch nicht beschrieben. Die Struktur von VI wurde durch Synthese aus Hydrazin und Hexandion-(2.4) bewiesen; die Konstitution der Basen I–IV ergibt sich aus Abbaureaktionen und den Spektren.



Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 223]

[1] Auf die Explosionsgefahr beim Arbeiten mit Natriumhydrazid sei hingewiesen.

[2] Bei der Umsetzung mit Natriumhydrazid bei Abwesenheit von Hydrazin entsteht ausschließlich das Diadditionsprodukt N,N-Dicrotyl-hydrazin. Vgl. Angew. Chem. 73, 540 (1961).

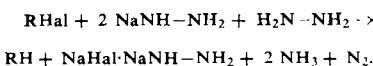
[3] J. prakt. Chem. 52, 45 (1895).

Reduktive Enthalogenierungen mit Natriumhydrazid und Hydrazin

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Ing. H. Henkler und cand. Ing. H. Zengel

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Im Gegensatz zu den Mono-halogenbenzolen [1] reagieren die in Tabelle 1 angeführten aromatischen Halogenide mit Natriumhydrazid in Gegenwart von Hydrazin in beträchtlichem Maße oder gänzlich unter Austausch des Halogens gegen Wasserstoff. Die Enthalogenierungsreaktionen, die in Äther oder Benzol gewöhnlich schon unterhalb Raumtemperatur rasch ablaufen, vollziehen sich nach der Bruttogleichung



Die reduktive Enthalogenierung ist somit an der Gasentwicklung verfolgbar. Natriumhydrazid ist im Überschuß zu

verwenden, da es mit Natriumhalogeniden im Molverhältnis 1:1 Additionsverbindungen eingeht, in denen das Hydrazid weitgehend desaktiviert ist.

Halogenid	Temp. °C	erhalten	Ausb. %
Brom-mesitylen	25	Mesitylen	82
o-, m-, p-Brom-anisol	20	Anisol [2]	58; 30 bzw. 38
1-bzw. 2-Brom-naphthalin	0	Naphthalin [3]	75 bzw. 52
1-bzw. 2-Chlor-naphthalin	0	Naphthalin [3]	65 bzw. 75
1-bzw. 2-Fluor-naphthalin	25; 0	Naphthalin [3]	39 bzw. 60
9-Brom-anthracen	0	Anthracen	90
2,3-Dibrom-cumaron	0	Cumaron	85
2,3-Dibrom-thionaphthen	45	Thionaphthen	74
4-Brom-isochinolin	0	Isochinolin	57
1-Chlor-ferrocen	30	Ferrocen	97

Tabelle 1
Eingegangen am 23. Februar 1962 [Z 222]

[1] Vgl. Angew. Chem. 73, 540 (1961).

[2] Daneben entstehen durch Substitution nach dem Arin-Mechanismus Hydrazino-anisole.

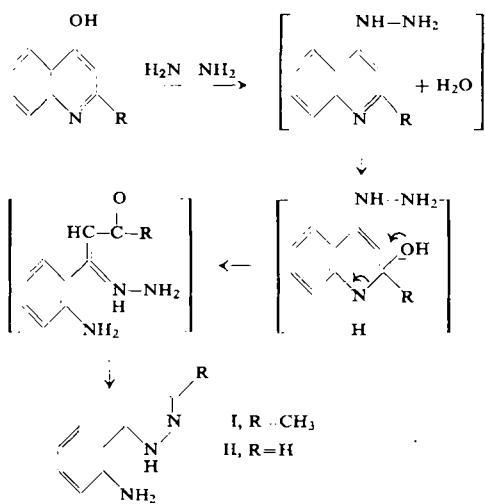
[3] Daneben entstehen durch Substitution nach dem additiven Mechanismus Hydrazino-naphthaline.

Pyrazolo[1.5-c]chinazolin, ein neuer Heterocyclus

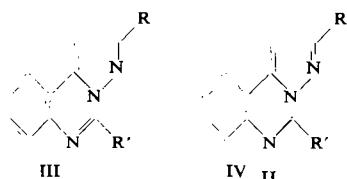
Von Dr. G. deStevens und Dr. H. M. Blatter

Chemical Research Division, CIBA Pharmaceutical Company, Summit, New Jersey, USA

3-Methyl-5-(o-aminophenyl)-pyrazol (I) lässt sich in einer fünfstufigen Synthese aus o-Nitrobenzoylchlorid und Acetessigester darstellen [1]. Wir erhielten diese Verbindung sowie das methylfreie Derivat (II) in einem Schritt und mit guter Ausbeute durch Umsetzung von 2-Methyl-4-hydroxychinolin bzw. 4-Hydroxychinolin [2] mit Hydrazin. Damit sind uns vielseitig verwendbare Zwischenprodukte für die Synthese einer neuen Klasse von Heterocyclen leicht zugänglich geworden.



(I) und (II) kondensieren glatt mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Orthoformiaten zu Pyrazolo[1.5-c]chinazolinen (III). Bei der Kondensation mit Aldehyden und Ketonen entstehen 1,2-Dihydropyrazolo[1.5-c]-chinazoline (IV).



Als Lösungsmittel für die Kondensation mit Säurechloriden diente gewöhnlich Dioxan mit einem Äquivalent Natriumhydroxyd. Zur Kondensation mit Aldehyden kocht man die Komponenten in Äthanol. Beispiele für (III) und (IV) zeigt die Tabelle [*]. Kondensationen von Säuren und Aldehyden mit anderen heterocyclischen Amino-amiden und -imiden, die zu neuen tricyclischen und tetracyclischen Systemen führen, werden untersucht.

	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	$\lambda_{\max} [\mu\text{m}] (\epsilon)$
III	CH ₃	H	68	93–94	255 (37480) 317 (3760)
	H	H	78	83–84	255 (36090) 318 (3680)
	H	CH ₃	70	91	253 (31580) 315 (4670)
IV	H	C ₆ H ₅	72	125–127	255 (39760) 300 (8180)
	H	H	15	150	230 (28100) (327 (4355))
	H	(CH ₃) ₂	42	116	224 (19822) (318 (2787))
	H	C ₆ H ₅	40	105–106	228 (25920) (328 (4480))

Eingegangen am 22. Februar 1962 [Z 218]

[*] Eine große Zahl weiterer Derivate wird in einer ausführlichen Veröffentlichung beschrieben werden.

[1] E. Koenig u. J. Freund, Chem. Ber. 80, 143 (1947).

[2] G. Alberti, Gazz. chim. ital. 87, 772 (1957).

Experimentelle Methode zur Abschätzung von π -Elektronendichten, π -Momenten und atomaren Dipolmomenten aromatischer Heterocyclen

Von Dipl.-Chem. W. Seiffert, Doz. Dr. H. Zimmermann und Prof. Dr. G. Scheibe

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Die Protonenresonanzspektren aromatischer Heterocyclen in verd. Lösung unpolarer Lösungsmittel (4 Mol-% in Hexan) können zur Abschätzung der π -Elektronendichten im Molekülgrundzustand herangezogen werden. Zunächst wird nach dem Ringstrommodell von Waugh und Fessender [1] ein Bezugsspektrum berechnet. Es gilt für ein Molekül mit der fiktiven π -Elektronendichte $q = 1$ pro Ringatom, wie sie beispielsweise bei Benzol vorliegt. Tritt bei Vergleich mit dem experimentell bestimmten Spektrum ein Unterschied in der chemischen Verschiebung eines Protonensignals gegenüber dem entspr. Signal des Bezugsspektrums auf, so ist diese Differenz $\Delta\delta$ auf eine verschieden große Abschirmung des Wasserstoffkerns im Molekül gegenüber dem Modell mit $q = 1$ zurückzuführen. $\Delta\delta$ ist damit ein Maß für die Abweichung der π -Elektronendichte von $q = 1$ an dem Kohlenstoffatom im Ring, welches das entspr. Wasserstoffatom trägt. Der Proportionalitätsfaktor zwischen $\Delta\delta$ und der π -Elektronendichte kann bestimmt werden aus der chemischen Verschiebung der Signale des Cyclopentadienyl-Anions, Tropylium-Kations und Benzols. Die π -Elektronendichte pro Kohlenstoffatom beträgt für Benzol $q = 1$, für das Cyclopentadienyl-Anion $q \approx 6/5$ und für das Tropylium-Kation $q \approx 6/7$. Damit kann man eine Eichkurve angeben, die den quantitativen Zusammenhang zwischen $1-q$ und $\Delta\delta$ darstellt [2].

Mit dieser Eichung konnte für Pyrimidin aus den gemessenen $\Delta\delta$ -Werten auf $1-q$ und damit auf die π -Elektronendichte-Verteilung im Grundzustand geschlossen werden. Tabelle 1 zeigt die experimentell bestimmten Dichten und die quanten-