

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

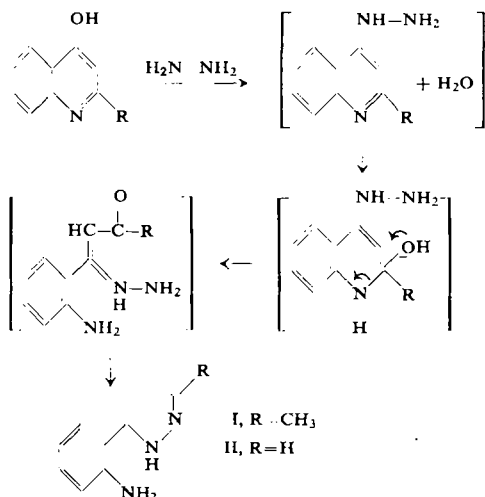
[3] Daneben entstehen durch Substitution nach dem additiven Mechanismus Hydrazino-naphthaline.

Pyrazolo[1.5-c]chinazolin, ein neuer Heterocyclus

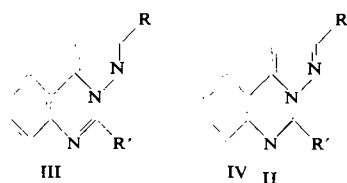
Von Dr. G. deStevens und Dr. H. M. Blatter

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 Heterocyclus leicht zugänglich geworden.



(I) und (II) kondensieren glatt mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Orthoformaten zu Pyrazolo[1.5-c]chinazolin (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]	λ_{max} [m μ] (ϵ)
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)
	H	C ₆ H ₅	72	125–127	255 (39760) 300 (8180)
IV	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 Heterocyclus

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

Physikalisch-Chemisches Institut der T. H. München

Die Protonenresonanzspektren aromatischer Heterocyclus 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 Fessenden [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 -Elektronendichteverteilung im Grundzustand geschlossen werden. Tabelle 1 zeigt die experimentell bestimmten Dichten und die quanten-