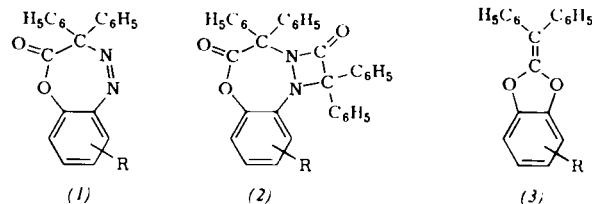


Ein neuer Zugang zur Indazol-Reihe

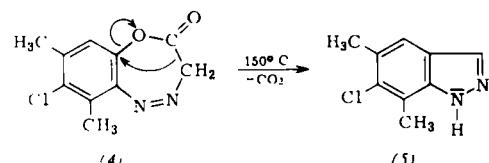
Von Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. R. Dietrich [1]

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

o-Chinondiazide reagieren mit Ketenen unter Addition in 1,5-Stellung und Bildung von Siebenringssystemen (1) [2]. Bei Verwendung eines Überschusses an Diphenylketen entsteht ein kondensiertes System aus Siebenring und Vierring (2), beim Keten selbst bleibt die Reaktion jedoch auf der Oxadiazepinstufe stehen.



Während nun die Thermolyse von (1) und (2) in allen Fällen zu 2-Methylenedioxolen (3) führt, spaltet das mit Keten erhaltenen Oxadiazepinsystem (4) in einer Zeitreaktion CO_2 ab, und der gewinkelte Siebenring geht unter Ringverengung zum planaren Fünfring in das Indazolsystem über. (5), farblose Nadeln (aus Xylool) vom $\text{Fp} = 229^\circ\text{C}$, entsteht in 93 % Ausbeute.



Die Reaktion verläuft je nach Substitution verschieden leicht. Während im obigen Beispiel die CO_2 -Abspaltung erst bei höherer Temperatur einsetzt, zerfällt in anderen Fällen der Siebenring schon bei seiner Bildung, und durch den Überschuß an Keten werden in einem Schritt N-acetylierte Indazole aus dem o-Chinondiazid erhalten, so aus dem Naphthochinon-1,2-diazid-(2) das 1-Acetyl-4,5-benzo-indazol (farblose Blätter aus Petroläther, $\text{Fp} = 148^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 28. November 1962 [Z 489]

Auf besonderen Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Aus der Dissertation R. Dietrich, Universität Frankfurt a. M., 1962.

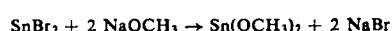
[2] W. Ried u. R. Dietrich, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Darstellung und Eigenschaften von Zinn(II)-methoxyd und Zinn(II)-boranat

Von Priv.-Doz. Dr. E. Amberger und Dr. Maria-Regina Kula

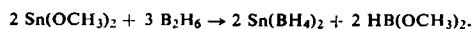
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Durch Umsetzung von Zinn(II)-bromid mit Natriummethyllat in absolutem Methanol unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit nach:



wurde Zinn(II)-methoxyd als erste Alkoxyverbindung des zweiwertigen Zinns in 85-proz. Ausbeute dargestellt. Das in weißen Flocken amorph ausfallende, in Methanol unlösliche Methoxyd wird durch mehrmaliges Waschen mit abs. Methanol vom Halogen befreit. Das Zinn(II)-methoxyd zerstellt sich ohne zu schmelzen oberhalb 100°C unter Verfärbung. Es ist auffallend hydrolyse- und oxydationsempfindlich.

Beim Durchleiten von überschüssigem Diboran durch eine Suspension von Zinn(II)-methoxyd in Diäthyläther bei -78°C bildet sich Zinn(II)-boranat:



Nach Abdestillieren des Diäthyläthers, Diborans und Dimethoxoborins wird das mäßig lösliche Zinn(II)-boranat aus dem festen Rückstand mit Dimethyläther extrahiert. Das tiefgelbe, feste Zinn(II)-boranat zersetzt sich oberhalb -65°C . Dabei bilden sich Zinn, Diboran und Wasserstoff. Bei raschem Erwärmen auf Raumtemperatur zerfällt Zinn(II)-boranat meist explosionsartig in die Elemente. Es ist bei -65°C im Hochvakuum nicht flüchtig.

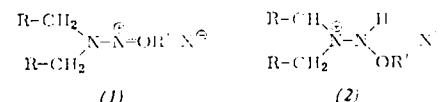
Eingegangen am 19. April 1963 [Z 487]

O-Alkyl-nitrosimmonium-salze, eine neue Verbindungsklasse

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dr. L. Geldern [1] und Dr. E. Lücke

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg und dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

Entsprechend der bekannten O-Alkylierung von Dialkylcarbonamiden [2] reagieren auch Dialkylnitrosamine mit Triäthylxonium-fluoroborat [3] in Äthylchlorid oder mit Methyl- oder Äthyljodid und Silberperchlorat in Nitromethan unter O-Alkylierung zum Immoniumsalz (1). Die Salze (3)–(8) besitzen bei $1540\text{--}1575 \text{ cm}^{-1}$ eine charak-



teristische Bande, die dem mesomeren System in (1) zugeschrieben werden kann. Die tautomere Form (2) liegt nicht vor, da zwischen $1600\text{--}1700 \text{ cm}^{-1}$ ($>\text{C}=\text{N}< [4]$) so-

Tabelle 1. O-Alkyl-nitrosimmonium-salze

		$\text{Fp} [\text{ }^\circ\text{C}]$	$[\text{cm}^{-1}]$	Ausb. [%]
(3)	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}\text{---O---C}_2\text{H}_5\text{BF}_4^{\ominus}$	36–39	1575	93
(4)	$(\text{CH}_2)_4\text{N}^{\oplus}\text{---O---C}_2\text{H}_5\text{BF}_4^{\ominus}$	66–67	1570	97
(5)	$(\text{CH}_2)_5\text{N}^{\oplus}\text{---O---C}_2\text{H}_5\text{BF}_4^{\ominus}$	50,5–51	1562	91
(6)	$(\text{CH}_2)_5\text{N}^{\oplus}\text{---O---CH}_3\text{ClO}_4^{\ominus}$	59–61	1560	92
(7)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2)_2\text{N}^{\oplus}\text{---O---C}_2\text{H}_5\text{BF}_4^{\ominus}$	61	1540a)	98
(8)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2)_2\text{N}^{\oplus}\text{---O---CH}_3\text{ClO}_4^{\ominus}$	101–102	1540	96

[a] Film, sonst in Nujol.

wie zwischen $3500\text{--}3050 \text{ cm}^{-1}$ ($>\text{N---H}$) keine Bande auftritt. Außerdem haben (4), (5) und (7) laut Protonresonanzspektrum zwei gleiche CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft zum Hetero-N-atom. Die Salze lösen sich selbst in hydroxylhaltigen Solventien unzersetzt, entwickeln jedoch mit starken Basen N_2 . (4) nimmt bei der Hydrierung mit einem Pt-Katalysator zwei Mole H_2 auf. Es entstehen N-Aminopyrrolidin und Äthanol, womit die O-Alkylierung gesichert ist.

Eingegangen am 2. Mai 1963 [Z 496]

[1] Ergebnisse teilweise aus der Diplomarbeit, Universität Marburg, 1960.

[2] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[3] H. Meerwein u. Mitarb., J. prakt. Chem. 147, 257 (1937); 154, 83 (1940).

[4] G. Opitz, H. Hellmann u. H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. 623, 119 (1959).