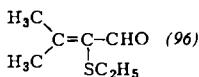
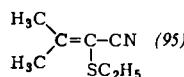


Die schon beim unsubstituierten Acrylnitril vorliegende Positivierung des β -ständigen C-Atoms durch die Nitrilgruppe kann also durch eine Thioäthergruppe verstärkt werden; daß dieser Effekt von Bedeutung ist, geht daraus hervor, daß α -Methylmercapto-crotononitril und α -Methylmercapto-zimtsäureonitril, bei denen hyperkonjugativer bzw. mesomerer Ladungsausgleich möglich ist, keine Cyclodimerisierung zeigen [78, 80]. Offenbar verhält sich das Nitril (95), das aus dem recht stabilen Aldehyd (96) dargestellt wurde [110], ebenso.

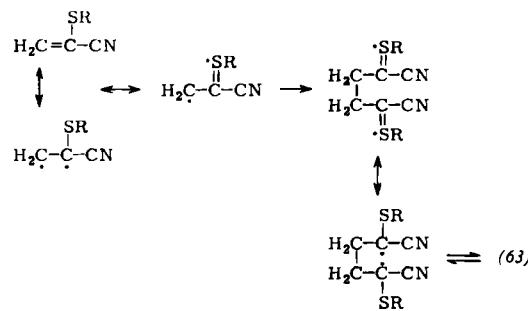


Aber auch ein 1,4-Diradikal-Mechanismus würde durch Thioäthergruppen, wegen der möglichen Delokalisierung der Radikal-Elektronen an den α -C-Atomen zum Schwefelatom hin [111], erleichtert.

β -Alkyl- oder Arylgruppen müßten dann ähnlich deaktivieren wie bei polarem Mechanismus. Analoges gilt für die Kopf-Kopf-Dimerisierungen der α -Alkylmercapto-acrylsäureester und der α -Alkylmercapto-acroleine, bei denen die intermediär gebildeten 1,4-Zwitterionen oder 1,4-Diradikale jedoch zu anderen Endprodukten, Dihydromuconsäureestern (67) bzw. Dihydro-pyranen (76), stabilisiert werden [82, 83, 106].

[110] J. H. Sperna-Weiland u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 1358 (1956).

[111] C. E. Scott u. C. C. Price, J. Amer. chem. Soc. 81, 2670 (1959).



Von α -Alkoxy- [112–114] und α -Dialkylaminoacrylsäure-Derivaten [115, 116] sind bisher keine Dimerisierungen berichtet worden. Selbst die üblichen Additionsreaktionen an die C–C-Doppelbindung, z. B. von Aminen [114], treten bei ihnen nicht oder in anderer Richtung [112, 114, 117] auf als bei α -Alkylmercaptoacrylsäure-Derivaten. Auch dies läßt darauf schließen, daß die besondere Reaktionsfähigkeit der α -Alkylmercaptoacrylsäure-Derivate ihre Ursache in der Fähigkeit der Thioäthergruppe hat, als Elektronendonator und als Elektronenacceptor zu wirken.

Eingegangen am 3. April 1963 [A 312]

[112] T. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France 1957, 655.

[113] J. Monnin, Chimia 11, 337 (1957).

[114] J. Monnin, Helv. chim. Acta 40, 1983 (1957).

[115] H. Glaser in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1957, Bd. XI/1, S. 184; DRP 700861 (1938); I.G. Farben, Erf.: H. Lange, H. Kranz u. O. Nicodemus.

[116] S. C. Temin, J. org. Chemistry 22, 1714 (1957).

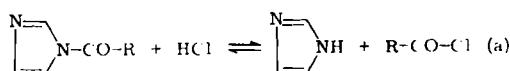
[117] K.-D. Gundermann u. R. Huchting, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

Formylchlorid

Von Prof. Dr. H. A. Staab und Dipl.-Chem. A. P. Datta
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Säurechloride werden durch Acylierung von HCl erhalten, wenn getrockneter HCl in eine Lösung der Imidazolide [1] in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ eingeleitet wird. Obwohl die Transacylierungsreaktion (a) – wie die Umsetzung von Säurechloriden mit Imidazol zu Imidazoliden zeigt – umkehrbar ist, bilden sich die Säurechloride praktisch quantitativ, da bei einer Folgereaktion Imidazoliumchlorid ausfällt. Da Imidazolide aus 1,1'-Carbonyl-di-imidazol und Carbonsäuren leicht zugänglich sind, lassen sich so auch Säurechloride darstellen, deren Synthese nach den üblichen Methoden auf Schwierigkeiten stößt.



Das lange gesuchte Formylchlorid (1) konnten wir so erstmalig im präparativen Maßstab darstellen. Wir leiteten HCl bei -60 °C in eine Lösung von 1-Formyl-imidazol [2] in CHCl₃ ein; nachdem das quantitativ ausgefallene Imidazoliumchlorid in der Kälte in einer geschlossenen Apparatur über einer Glasfritte abgesaugt worden war, erhielten wir als Filtrat eine Lösung von (1) in CHCl₃, die bei -60 °C einige Stunden be-

ständig war. Nach Zugabe von Methanol wurde Ameisen-säure-methylester (65–70 % Ausbeute) isoliert. Bei -40 °C erhielten wir unter den gleichen Bedingungen nur noch 9 % Ester. Die thermische Zersetzung von (1) in CO und HCl, die zur Zeit noch quantitativ untersucht wird, wurde auch durch direkte Bestimmung des entwickelten CO verfolgt.

Eingegangen am 16. August 1963 [Z 563]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Übersicht: H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

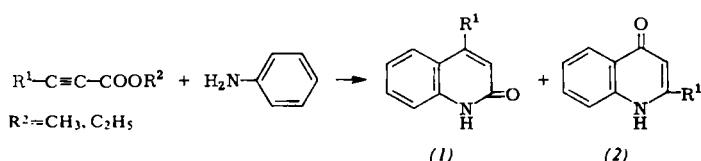
[2] H. A. Staab u. B. Polenski, Liebigs Ann. Chem. 655, 95 (1962).

Chinolone durch Kondensation von 2-Acetylen-carbonsäureestern mit aromatischen Aminen

Von Dr. J. Reisch

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster/Westf.

Aus 2-Acetylencarbonsäureestern entstehen in Gegenwart geringer Mengen Kupfer(I)chlorid oder Kupfer(I)oxyz mit aromatischen Aminen beim Erhitzen (ohne Lösungsmittel, 230–250 °C, 10–15 min) Chinolone-(2) (10–20 %) und Chinolone-(4) (60–70 %), die durch ihr unterschiedliches Verhalten gegenüber Alkalien getrennt werden können.



Einige so dargestellte Verbindungen zeigt Tabelle I.

Tabelle I. Chinolone-(2) (1) und Chinolone-(4) (2).

R^1	(1)		(2)	
	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]
3,4-Methylendioxy-phenyl	297	68	289 (290–91 [1])	14
C ₆ H ₅	252 (253–54 [2])	70	259 (259–60 [2])	20
n-C ₆ H ₁₃	128–29	60	139	10

Eingegangen am 6. November 1963 [Z 612]

[1] H. R. Arthur u. L. Y. S. Loh, J. chem. Soc. (London) 1961, 4360.

[2] Ch. R. Hauser u. G. A. Reynolds, J. Amer. chem. Soc. 70, 2402 (1948).

Die neuartigen Verbindungen besitzen intakte Alkylgruppen (NMR-Spektren). Das Benzylderivat lässt dagegen Anzeichen für Tautomerie (5) erkennen.

Eingegangen am 8. November 1963 [Z 613]

[1] Nucleophile Carben-Chemie, V, IV. Mitteil.: H.-W. Wanzlick u. H.-J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 3024 (1963).

[2] H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).

Dimere Aldehyd-hydrazone

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. G. Ruckelshaus und J. Schulz

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Die anscheinend nicht beschriebenen, ölichen Hydrzone (Tabelle I) des Acet-, Propion-, Butyr-, Valer- und Capronaldehyds, die durch Spaltung entsprechender Styrol-Derivate mit Natriumhydrazid entstehen [1] oder, einfacher, durch Umsetzen der Aldehyde mit Hydrazinhydrat unterhalb 5 °C [2] und Destillation der ausgeätherten Reaktionsprodukte zugänglich sind, dimerisieren bei Raumtemperatur zu den kristallinen 3,6-Dialkyl-hexahydro-s-tetrazinen (1)–(5) [3].

Tabelle I. Monomere und dimere Aldehyd-hydrazone.

R	R-CH=N-NH ₂ Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]		Ausb. [%]
CH ₃	100–102/755	68	(1)	163–164
H ₃ C-CH ₂	108–110/755	60	(2)	193–194
H ₃ C-(CH ₂) ₂	149–151/750	51	(3)	153–154
H ₃ C-(CH ₂) ₃	65–66/20	50	(4)	168–170
H ₃ C-(CH ₂) ₄	83–85/15	46	(5)	150–152
H ₃ C-(CH ₂) ₅			(6)	154–155
H ₃ C-(CH ₂) ₆			(7)	147–149
H ₃ C-(CH ₂) ₈			(8)	143–144

(1)–(5) sowie die höheren Homologen (6)–(8) [4] erhält man direkt durch Zufügen der Aldehyde zu Hydrazinhydrat unterhalb 5 °C, mehrtägiges Stehenlassen der Lösungen im Eisschrank, Trocknen der abgeschiedenen kristallwasser-haltigen Kristalle und Umkristallisieren aus absolutem Äthanol. Das Dimere (3) ist – wie kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen mit einer nach der Gleichgewichtseinstellung rasch abgekühlten Lösung ergaben – in 0,05 M wässriger Lösung bei 20 °C zu 77 %, bei 60 °C dagegen praktisch vollständig dissoziert. Auch beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es in das Monomere. Wie die übrigen dimeren Hydrone der Tabelle ist es, verschlossen aufbewahrt, bei 20 °C beständig.

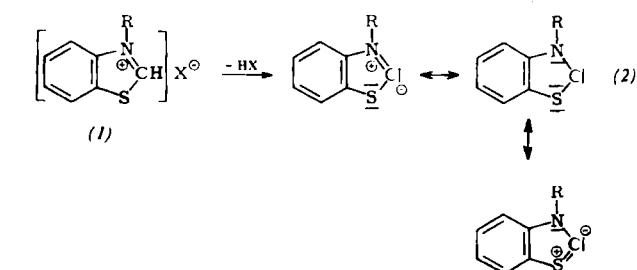
Eingegangen am 28. Oktober 1963 [Z 610]

[1] Vgl. Th. Kauffmann et al., Angew. Chem. 74, 650 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 456 (1962).

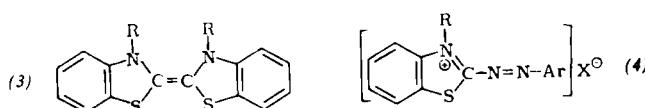
[2] Folgende Angabe in Ch. C. Clark: Hydrazine, Mathieson Chemical Corporation, Baltimore 1953, S. 38, ist irreführend: „Most aldehydes condense very readily with hydrazine in the cold. The aldehydhydrazone first formed reacts with aldehydes with greater speed than does hydrazine itself so that the azine is the normal end produkt“.

[3] Hexahydro-s-tetrazine mit Substituenten an den N-Atomen sind bekannt. Vgl. z. B. E. Schmitz u. R. Ohme, Liebigs Ann. Chem. 635, 82 (1960).

[4] Bei dem von A. Darapsky, J. prakt. Chem. [2] 97, 214 (1918), und W. Seibert, Chem. Ber. 80, 499 (1947), beschriebenen angeblichen Önanthaldehyd-hydrazen vom Fp = 132 °C bzw. 148 bis 155 °C dürfte es sich um nicht ganz wasserfreie Präparate der Base (6) handeln.



Dimerisierung, die in Abhängigkeit von der Natur des Restes R verschieden leicht eintritt, führt zu farblosen, z.T. stereoisomeren Äthylen-Derivaten (3). Vor dieser Dimerisierung sind typische Umsetzungen möglich: Mit Säuren erhält



man die Salze (1) zurück, mit Schwefel werden N-Alkyl-2-thion-benzthiazoline, mit Diazoniumsalzen Azofarbstoffe (4) erhalten.

