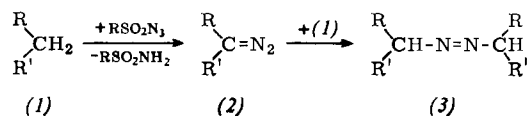


Synthese aliphatischer Azo- und Diazo-Verbindungen aus aktiven Methylen-Verbindungen und Sulfonylaziden

M. Regitz, Saarbrücken

Aktive Methylen-Verbindungen (1) bilden mit Sulfonylaziden in Gegenwart von Basen Diazo-Verbindungen (2) und Sulfonylamide [98]. (R und R' sind aktivierende Reste, z. B. $>C=C<$, $>C=O$, $>SO_2$ und Aryl.)



Je nach Protonbeweglichkeit der CH-aciden Komponente (1) sind als Base bereits wässriges Ammoniak, organische Amine oder Alkalilaugen geeignet; weniger stark saure Verbindungen werden mit Alkalialkoholaten oder Lithiumalkylen in ihre Carbanionen umgewandelt. Ist die Geschwindigkeit der Kupplung der Diazo-Verbindung (2) mit noch vorhandener Methylen-Komponente (1) größer als die Bildungsgeschwindigkeit von (2), so werden symmetrische Azo-Verbindungen (3) erhalten. Diese sind im allgemeinen auch aus den CH-aciden Verbindungen (1) mit einem halben Äquivalent Sulfonylazid darzustellen und in besonderen Fällen (z. B. Dihydrothionaphthen-3-on-1.1-dioxyd) einer thermischen Azo-Entkopplung zugänglich. Estergruppen enthaltende Methylen-Verbindungen (1) erleiden meist eine nucleophile Verdrängung des Alkoxy-Restes durch das bei der Reaktion gebildete Sulfonylamid. Dieses wandelt auch Diazo-Verbindungen (2) (R = Aryl, R' = CO-Aryl oder CO-Alkyl), teilweise in einer der Wolffschen Umlagerung entsprechenden Reaktion unter N_2 -Abspaltung, in Carbonsäure-sulfonylamide um.

Die Brauchbarkeit dieses Prinzips wird durch Darstellung der Diazo-Derivate von Cyclohexadienen, β -Diketonen, β -Ketosulfonen, Monoketonen und Carbonsäureestern sowie entsprechender Azo-Verbindungen aufgezeigt.

Gelierung und Phasentrennung bei nebenvalenzmäßig vernetzten Polymerisaten

G. Rehage (Vortr.) und M. Unbehend, Aachen

Zahlreiche hochmolekulare Substanzen bilden mit niedrigmolekularen Flüssigkeiten bei höheren Temperaturen viskose Lösungen, die bei hinreichend tiefen Temperaturen zu Gelen erstarren. Die Ursache der Gelierung ist die Bildung eines räumlichen Netzwerks, in dem die Kettenmoleküle nebenvalenzmäßig verknüpft sind. Die Gelierung und damit zusammenhängende Erscheinungen wurden an Lösungen von Polyvinylalkohol in Glykol, Glycerin und Wasser untersucht. Bei dem schlecht lösenden Glykol und Glycerin wurden die zunächst klaren Lösungen während des Gelierens trübe. Mit refraktometrischen Messungen konnte gezeigt werden, daß die Trübung durch Phasentrennung verursacht wird, die sich im Laufe der Zeit verstärkt („Synärese“). Echte Phasengleichgewichte treten im allgemeinen nicht auf. Bei dem guten Lösungsmittel Wasser wurde zwar Gelierung, aber keine damit zusammenhängende Phasentrennung beobachtet. Polyvinylalkohole mit merklichem Acetatgehalt wiesen in Wasser bei Temperaturen oberhalb des Gelbereiches geschlossene Mischungslücken auf. Durch röntgenographische und kalorimetrische Messungen konnte nachgewiesen werden, daß die Gelierung stets von einer Kristallisation begleitet ist. Daraus wurde geschlossen, daß die Vernetzungspunkte im Gel kristalline Bereiche darstellen.

[98] W. v. E. Doering u. C. H. De Puy [J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953)] stellten erstmals Diazo-cyclopentadien auf diesem Wege her.

Es ließ sich ein Phasendiagramm für ein binäres System aufstellen, in dem die eine Komponente eine niedrigmolekulare Flüssigkeit und die andere eine partiell-kristalline hochmolekulare Substanz ist.

Nucleophile Addition von Aminen an die Acetylen-Bindung

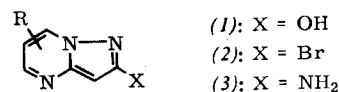
J. Reisch, Münster

Die Reaktion von Acetylen-Derivaten mit Aminen dient immer häufiger zur Synthese von N-Heterocyclen. Aus Phenylalkin-2-ol-1-en bilden sich mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Piperidin/ K_2CO_3 β -Aminoketone [99]; wahrscheinlich treten intermediär Äthylenketone auf. Aus Alkin-2-carbonsäureestern und Anilin entstehen je nach Katalysator unterschiedliche Produkte: in Gegenwart von $Cu(I)$ -oxyd 4-Chinolone, mit HgO/BF_3 2-Chinolone, $Cu(I)Cl$ führt zu Gemischen von 2- und 4-Chinolonen. Diese Unterschiede werden durch eine Umlagerung von 4-Chinolonen-Derivaten in 2-Chinolone – über intermediäre Carbonium-Ionen – erklärt. Aus γ,δ -Acetylenketonen mit endständiger Dreifachbindung und Aminen bilden sich in Gegenwart von $Cu(I)Cl$ 1.2.3-substituierte 5-Methylpyrrole. Aus 2-(3'-Phenylpropargyl)-cyclohexan-1.3-dion und Aminen entstehen dagegen 5-Oxo-1.4.5.6.7.8-hexahydrochinoline. Aus 3-Äthynylpyridin erhält man mit Natriumamid nach Tschitschibabin das 7-Azaindol in über 50-proz. Ausbeute. o-Amino-phenylacetylen cyclisiert beim Erhitzen in Gegenwart von $Cu(I)Cl$ zum Indol.

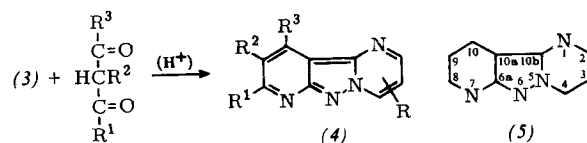
Synthese des 1.5.8a.9-Tetraazafluoren-Systems [*]

W. Ried (Vortr.) und K.-P. Peuchert, Frankfurt/Main

Aus 2-Hydroxy-pyrazolo[1.5-a]pyrimidin (1) [100] und Phosphoroxobromid erhält man die 2-Brom-pyrazolo[1.5-a]pyrimidine (2). Diese setzen sich mit Ammoniak zu 2-Amino-pyrazolo[1.5-a]pyrimidin um. Durch Kondensation von (3) mit 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen unter Protonen-Katalyse erhält man ein neues, quasiaromatisches, heterocyclisches System (4), das 1.5.8a.9-Tetraazafluoren, von dem zahlreiche Substitutionsprodukte hergestellt wurden.



Das neue System ist nach den Regeln der IUPAC als Pyrido[3':2':4.3]pyrazolo[1.5-a]pyrimidin zu bezeichnen und wie bei (5) zu beziffern. Die Verbindungen zeigen in Lösung von Art und Zahl der Substituenten abhängige Fluoreszenz.



Das neue System ist nach den Regeln der IUPAC als Pyrido[3':2':4.3]pyrazolo[1.5-a]pyrimidin zu bezeichnen und wie bei (5) zu beziffern. Die Verbindungen zeigen in Lösung von Art und Zahl der Substituenten abhängige Fluoreszenz.

Monovalente Reaktionen an Metallorganylanen

A. Rieker, Tübingen

Bei der Einwirkung von Aroxylen auf metallorganische Verbindungen (RLi , $RMgX$, R_2Mg , R_3Al) werden über intermediäre Radikal-Komplexe die Kohlenstoff-Radikale R^\bullet freigesetzt, welche durch Dimerisierung oder Wasserstoff-

[99] Frühere Arbeiten: J. Reisch, Congr. Sci. Farm. Conf. Commun., 21° Pisa 1961 770 (1962); Chem. Abstr. 59, 7522 (1963).

[*] Teil der Dissertation von K.-P. Peuchert, Universität Frankfurt/Main, 1964.

[100] W. Ried u. E.-U. Köcher, Liebigs Ann. Chem. 647, 116 (1961); W. Ried u. K.-P. Peuchert, ibid. 660, 104 (1962).