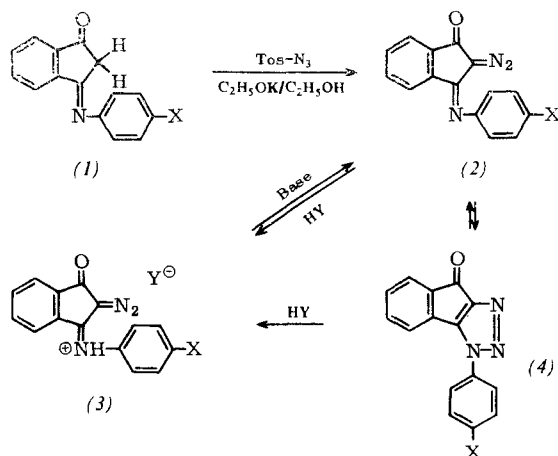


Synthese von 1.2.3-Triazolen und isomeren α -Diaziminen durch Diazogruppenübertragung mit Tosylazid

M. Regitz, Saarbrücken

Führt man in Verbindungen der allgemeinen Formel $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{N}-$ mit Tosylazid eine Diazogruppe ein, so findet eine Cyclisierung zu 1.2.3-Triazolen statt [1]. Dagegen entstehen aus den Carbanionen von (1), X = H oder Cl, bei der Diazogruppenübertragung stabile α -Diazioimine (2).



Substituenten X mit (-E)-Effekt (z. B. CH_3 , J, OCH_3) bewirken auch hier den Triazol-Ringschluß zu (4). Bei kurzem Schmelzen und Abkühlen bilden sich aus (4) die isomeren α -Diazioanile (2) zurück. Mit starken Mineralsäuren HY (Y = Cl, Br, ClO_4) erhält man aus (4) oder (2) die stabilen α -Diazioimmoniumsalze (3), die bei Basenzusatz (2) oder auch (4) zurückliefern. Die α -Diazioimine (2) cyclisieren beim Umkristallisieren aus höher siedenden Lösungsmitteln wieder zu 1.2.3-Triazolen (4), wenn X = CH_3 , J, OCH_3 .

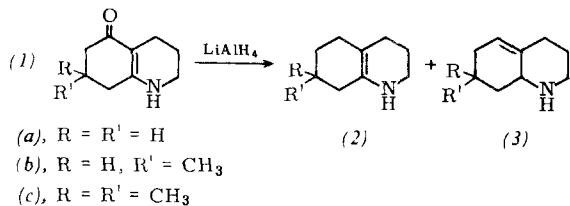
[1] M. Regitz, Angew. Chem. 77, 428 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 431 (1965).

45

Reduktion vinyloger Amide mit Lithiumaluminiumhydrid

H. Reinshagen, Darmstadt

Von den Octahydrochinolinketonen (1) werden (1a) durch LiAlH_4 in siedendem THF zum Enamin (2a), die Verbindungen (1b) und (1c) auch zu den Allylaminen (3) reduziert.

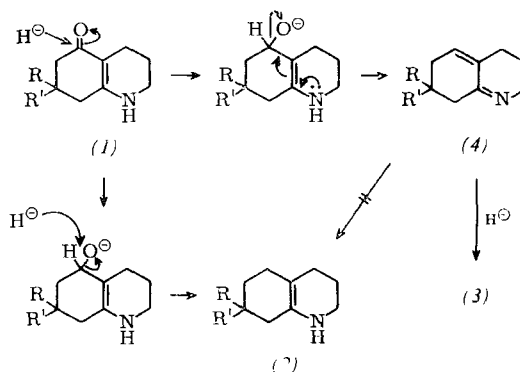


Die Richtung der Reduktion ist unabhängig vom Lösungsmittel, aber abhängig von der Temperatur. Sowohl (1b) als auch (1c) werden in siedendem Dioxan zu einem Gemisch der Verbindungen (2) und (3) reduziert. Das Verhältnis von Enamin zu Allylamin ist in beiden Fällen ähnlich.

Bei der Reduktion vinyloger Amide mit LiAlH_4 greift ein Hydridäquivalent an der Carbonyllücke an. Bei der Reaktion, die zu Allylaminen führt, folgt die Eliminierung des Sauerstoffs und die Reduktion der CN-Doppelbindung des intermediär entstandenen Hexahydrochinolins (4).

Da (2a) nicht durch Reduktion von (4a) gebildet wird, müssen die Enamine auf eine andere Weise entstehen. Offen-

bar wird hier der Sauerstoff in einer nucleophilen Substitution von einem zweiten Hydridäquivalent verdrängt. Die Tatsache, daß bei höherer Temperatur die Reduktion bevorzugt unter Bildung des Enamins verläuft, zeigt, daß auf diesem Weg eine erhöhte Energiebarriere zu überwinden ist.

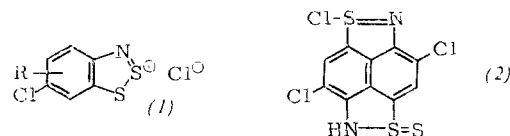


46

Die Herz-Reaktion beim 1.5-Diaminonaphthalin

W. Ried und J. Valentin, Frankfurt/Main

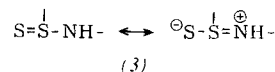
Die Einwirkung von überschüssigem Dischwefelchlorid S_2Cl_2 auf primäre aromatische Amine führt zu „Thiazthioniumchloriden“ der allgemeinen Formel (1).



Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf 1.5-Diaminonaphthalin erhielt M. Schubert einen prachtvoll violetten Körper von der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_2\text{Cl}_3\text{S}_3$, der nach seinen Eigenschaften nicht zur Klasse der Thiazthioniumchloride gehört. Für diese Substanz wird die Struktur (2) vorgeschlagen.

Folgende Ergebnisse dienen zum Strukturbeweis:

1. Aus 2,6-Dichlor-1.5-diaminonaphthalin und S_2Cl_2 entsteht ebenfalls (2).
2. Eines der drei Schwefelatome kann durch Thermolyse, durch Einwirkung von Silbernitrat in Eisessig oder durch Zinkstaub in Eisessig abgespalten werden unter Bildung schwach gelber Produkte.
3. Durch reduktiven Abbau gelangt man je nach Bedingungen zu Derivaten des 1.5-Diaminonaphthalins oder des Dimercapto-1.5-diaminonaphthalins, wodurch zwei N-S-Bindungen und zwei C-S-Bindungen bewiesen werden.
4. Durch Einführung von einem oder zwei Sauerstoffatomen erhält (2) den Charakter von Sulfochloriden. Unter Berücksichtigung der IR-Spektren läßt sich daraus das Strukturelement $-\text{N}=\text{S}-\text{Cl}$ ableiten. Energischere Oxydation führt zur Substitution eines Schwefelatoms durch Sauerstoff. Unter Berücksichtigung der IR-Spektren und des unter 2. erwähnten Verhaltens spricht dies für eine Thiosulfonamidgruppierung (3).



47

Eine neuartige Indolsynthese

P. Rosenmund, W. Haase und D. Sauer, Frankfurt/Main

Aus o-Nitrophenylessigsäurechlorid und 1-(N-Morpholino)-cyclohexen (1), -cyclopenten (2) sowie -1-phenyläthen (3) werden nach der Methode von Hünig [1] in guter Ausbeute

[1] S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 (1957).