

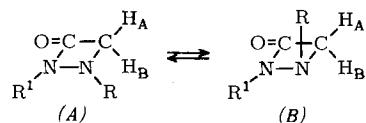
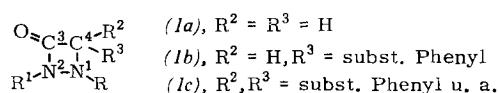
(Z = H, Be, Zn, Al, Ga, In, Sc, Y, Co(III), Zr(IV), Th(IV), SnCl₂, SnBr₂, SnJ₂, Rh), für die bis heute immer wieder aromatischer Charakter gefordert wurde, und drittens für Verbindungen (5) mit X, Y = N-R und Z = Li, Na, K, Cs, MgR₂, B-R, ZnR₂ usw., in denen N und C^α durch aromatische Ringe – wie z.B. im Di-2-pyridyl-, Di-2-chinolyl-, Di-9-phenanthrydyl-methan – kurzgeschlossen sind.

Daß man Verbindungen der Struktur (4) mit dem Begriff „quasiaromatisch“ belegt hatte, war vor allem eine Folge ihrer leichten elektrophilen Substituierbarkeit. Se-Reaktionen sind aber kein Kriterium für aromatischen Charakter, wie viele heute bekannte Beispiele von Se-Reaktionen an Polymethinen (Cyaninen) und sogar Polyenen zeigen. Es besteht somit kein Grund, Ringstrukturen (4) als quasiaromatisch zu bezeichnen; derartige Verbindungen gehören vielmehr in die Reihe der Polymethine.

Darstellung und Reaktionen von Derivaten des Diazetidin-Systems

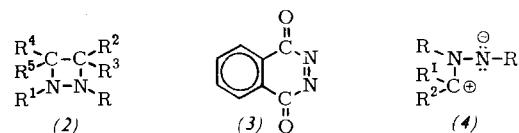
E. Fahr, W. Fischer, H. P. Flemming, A. Jung, K. H. Keil, K. Königsdorfer, J. Markert, Liselotte Sauer, F. Scheckenbach und R. Thiedemann, Würzburg

Durch Addition von Azoverbindungen an Ketene wurde eine Anzahl 1,2-Diazetidinone der Typen (1a) bis (1c) dargestellt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der 1,2-Diazetidinone (1b) zeigte, daß die Carbonylvalenzschwingungsbande zwischen 1780 und 1785 cm⁻¹ liegt und vom Substituenten am Phenylkern R³ beeinflußt wird; auch das H¹-NMR-Signal der C⁴-H-Gruppierung wird beeinflußt.



Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren^[4] der 1,2-Diazetidinone (1a) konnte die Inversion (A) \rightleftharpoons (B) am N¹-Atom nachgewiesen werden; sie erfolgt relativ langsam (Koaleszenz-Temperaturen für R = o-, m-, p-CH₃-C₆H₄ zwischen 262 und 280 °K).

1,2-Diazetidine (2) wurden durch Umsetzung cyclischer α -Carbonylazo-Verbindungen, z.B. (3), mit Inden erhalten. Die Untersuchung der Produkte der Umsetzung von Azo-

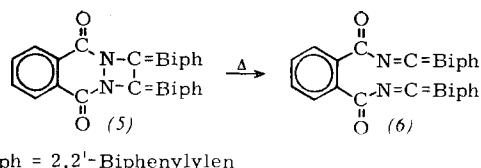


pyridin oder Azochinolin mit Diazoverbindungen, bei der Diaziridine bzw. 1,2-Diazetidine entstehen sollen^[5], ergab, daß tiefrote Azomethin-imine (4) gebildet werden^[6]. Nur in einem Fall – bei der Umsetzung von Diazofluoren mit (3) – konnten wir ein Diazetidin-Derivat (5) nachweisen; es ist thermisch instabil und isomerisiert beim Erwärmen zu (6).

[4] In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. Manschreck, Heidelberg.

[5] M. Colonna u. A. Risaliti, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 26, 248 (1959); Chem. Abstr. 54, 3420 (1960); Gazz. chim. ital. 89, 2493 (1959).

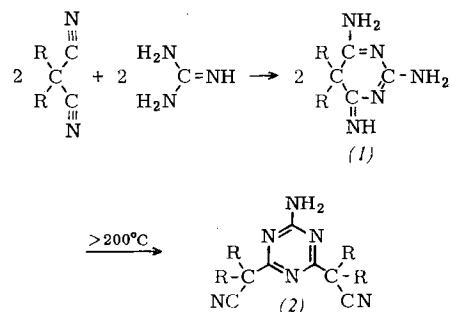
[6] Siehe auch A. R. Katritzky u. S. Musierowicz, J. chem. Soc. (London) C 1966, 78.



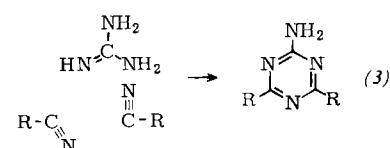
Synthesen von s-Triazinen, Pyrimidinen und Pyridinen aus Nitrilen

H. J. Kabbe, Leverkusen

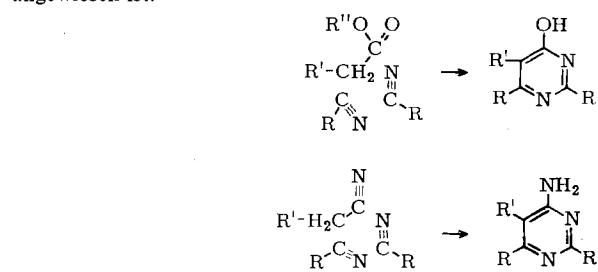
Die aus Guanidin und Dialkylmalonsäure-dinitril zugänglichen Barbiturate (1) lagern sich über 200 °C in 2-Amino-1,3,5-triazine (2) um.



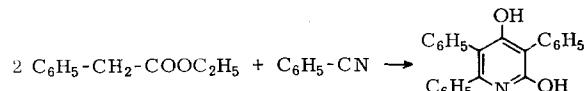
Daraus leitet sich eine Synthese von 2-Amino-1,3,5-triazinen (3) aus Nitrilen und Guanidin ab, die unter Alkoholat-Katalyse mit zahlreichen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Nitrilen in Ausbeuten bis zu 80 % gelingt:



Verwendet man statt Guanidin Ester oder Nitrile der allgemeinen Formel R'-CH₂-COOR'' (R'-CH₂-CN), so erhält man 4-Hydroxy- bzw. 4-Aminopyrimidine, wobei man bei den Nitrilen RCN meist auf besonders reaktive Cyanoheterocyclen wie α - und γ -Cyanpyridin sowie α -Furancarbonitril angewiesen ist.



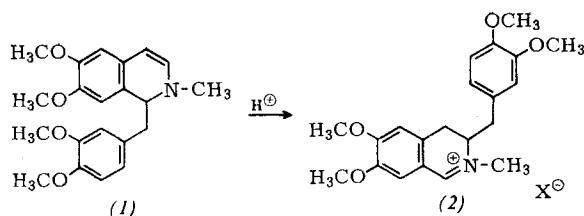
Dagegen erhält man z.B. aus Benzonitril mit Phenylsäure-äthylester das 2,4-Dihydroxy-3,5,6-triphenylpyridin:



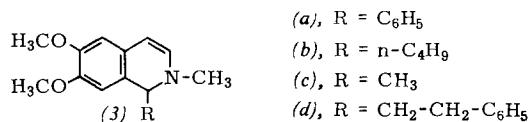
Dihydroisochinolin-Umlagerung

J. Knabe, Saarbrücken

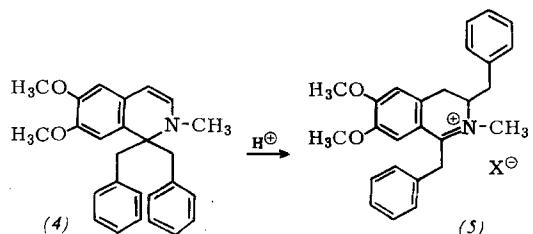
Wir haben gefunden, daß sich N-Methyl-1,2-dihydropapaverin (1) bei Einwirkung verdünnter Säuren in (2) umlagert. Auch die (1) entsprechende 1-Benzylverbindung lagert sich in gleicher ungewöhnlicher Reaktion um; die 1-Alkyl-(und



1-Phenyl-1,2-dihydroisoquinoline (3a)–(3d) disproportionieren dagegen mit verdünnten Säuren in die 1-substituierten Isochinoliniumsalze und die entsprechenden Tetrahydroisoquinoline.



Das 1,1-Dibenzyl-2-methyl-1,2-dihydroisoquinolin (4) ergibt bei Säurebehandlung das 1,3-Dibenzyl-2-methyl-3,4-dihydroisoquinolinium-Salz (5); 1,1-Diäthyl-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2-dihydroisoquinolin erleidet Dimerisierung.

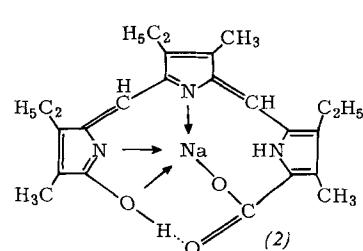
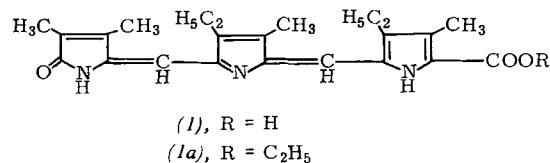


Zur Klärung des Umlagerungsmechanismus (1) → (2) wurde ein Gemisch von (1) und der entsprechenden Tetraäthoxy-Verbindung umgesetzt. Dabei entstehen nicht zwei, sondern vier (durch Synthese gesicherte) Umlagerungsprodukte, ein Beweis, daß die Umlagerung intermolekular abläuft.

Metallkomplexe von Oxotripyren- α -carbonsäure-Derivaten

H. Plieninger, B. Kanellakopulos und K. Stumpf, Heidelberg und Karlsruhe

Die tief rotviolette Säure (1), in Chloroform gelöst, geht beim Schütteln mit verdünnten Alkalilaugen nicht in die wässrige Phase; diese bleibt klar, während sich die Chloroformschicht violett verfärbt. Dampft man die Chloroformlösung bei Gegenwart von Methanol ein, so erhält man Na-, K-, Rb-, Cs- und sogar Ammoniumsalze in feinen Nadeln. Die kristallisierten Salze sind in Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln kaum löslich, in Wasser absolut unlöslich. Die Analyse des Na-Salzes spricht für einen 1:1-Komplex, dem wir auf Grund seiner merkwürdigen Eigenschaften die Struktur (2) mit koordinativ vierbindigem Na zuordnen.



Auf gleiche Weise wurden die Ca-, Sr- und Ba-Salze dargestellt, in denen ein zweiwertiges Metallion mit zwei Oxotripyren- α -carbonsäure-Molekülen gebunden ist. Messungen mit radioisotopen-markierten wässrigen Na-, Ca-, Ba- und Sr-hydroxid-Lösungen an stöchiometrischen Mengen Oxotripyren- α -carbonsäure in Chloroform zeigten, daß die Erdalkalimetall-Ionen vollständig, die Alkalimetall-Ionen nur zum Teil in die organische Phase übergehen.

Die UV-Absorptionsbanden der Salze unterscheiden sich in der Lage nur unwesentlich von der der freien Säure. Die IR-Carbonylabsorption liegt beim Ester (1a), bei der Säure (1) und bei den Salzen bei 1720 cm⁻¹; das Fehlen der Carboxylat-Absorption bei den „Salzen“ spricht ebenso wie das chemische Verhalten für ein undissoziertes Chelat.

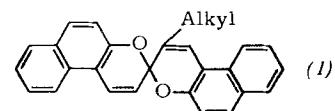
Mit Cu-, Co-, Cd-, Ni- und Mn- und besonders Zn-Ionen, gibt die Oxotripyren- α -carbonsäure unter Farbumschlag nach blau komplexe Salze, deren UV- und IR-Spektren sich von denen der Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze grundsätzlich unterscheiden. Der in Lösung blaue Zink-Komplex des Oxotripyren- α -carbonsäure-äthylesters (1a) enthält die Komponenten im Verhältnis 1:1 und fluoresziert stark rot. Die Säure (1) eignet sich zum Zn-Nachweis in μ g-Mengen; inwieweit andere Metalle stören, ist noch nicht untersucht.

Zur Isomerie von Spiranen

C. Schiele, Ulm

Bei asymmetrisch substituierten Spiropyranen sollten dem Dreidingmodell zufolge vier Stereoisomere erhalten werden können,

Untersuchungen an 3-substituierten Spirobi(2H-benzopyranen) und 2-substituierten Spirobi(3H-naphtho[2,1-b]pyranen) wie (1) führten in Übereinstimmung mit der Vorhersage zur



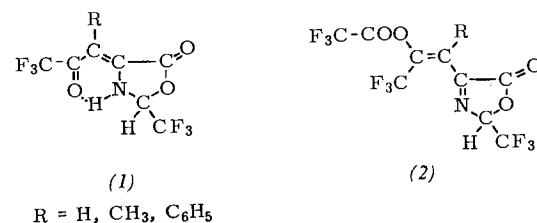
Isolierung derartiger bisher nicht bekannter Stereoisomerer durch fraktionierende Kristallisation^[7] (Nachweis durch IR-Spektrum)^[8].

Heterocyclen durch Umsetzung von Aminosäuren mit Trifluoressigsäureanhydrid

W. Steglich und V. Austel, München

Bei der Umsetzung von α -Aminosäuren mit überschüssigem Trifluoressigsäureanhydrid können je nach Reaktionsbedingungen und Art der Aminosäure verschiedene Verbindungstypen entstehen.

Aus Alanin, α -Aminobuttersäure und Phenylalanin bilden sich substituierte 2-Trifluormethyl-4-trifluoracetyl-methylen-1,3-oxazolidin-5-one (1) und Enol-trifluoracetate (2). Alanin liefert bei längerem Erhitzen mit Trifluoressigsäureanhydrid



[7] C. Schiele et al., Z. Naturforsch. 21b, 292 (1966).

[8] G. Arnold, Z. Naturforsch. 21b, 291 (1966).