

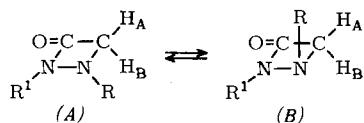
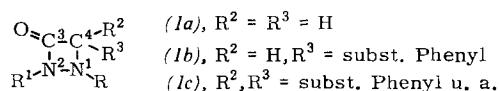
(Z = H, Be, Zn, Al, Ga, In, Sc, Y, Co(III), Zr(IV), Th(IV), SnCl₂, SnBr₂, SnJ₂, Rh), für die bis heute immer wieder aromatischer Charakter gefordert wurde, und drittens für Verbindungen (5) mit X, Y = N-R und Z = Li, Na, K, Cs, MgR₂, B-R, ZnR₂ usw., in denen N und C^α durch aromatische Ringe – wie z.B.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

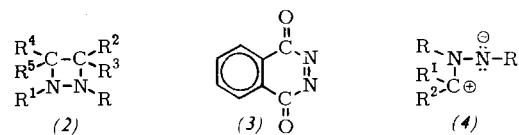
E. Fahr, W. Fischer, H. P. Flemming, A. Jung, K. H. Keil, K. Königsdorfer, J. Markert, Liselotte Sauer, F. Scheckenbach und R. Thiedemann, Würzburg

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) ⇌ (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-

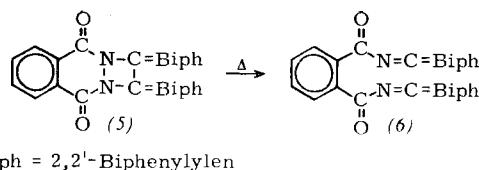


pyridin oder Azochinolin mit Diazoverbindungen, bei der Diaziridine bzw. 1,2-Diazetidine entstehen sollen^[5], ergab, daß tiefrote Azomethin-imine (4) gebildet werden^[6]. Nur in einem Fall – bei der Umsetzung von Diazofluoren mit (3) – konnten wir ein Diazetidin-Derivat (5) nachweisen; es ist thermisch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

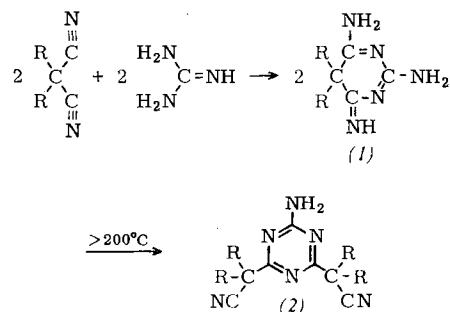
[6] Siehe auch A. R. Katritzky u. S. Musierowicz, J. chem. Soc. (London) C 1966, 78.



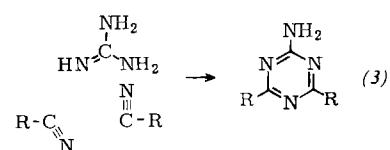
Synthesen von s-Triazinen, Pyrimidinen und Pyridinen aus Nitrilen

H. J. Kabbe, Leverkusen

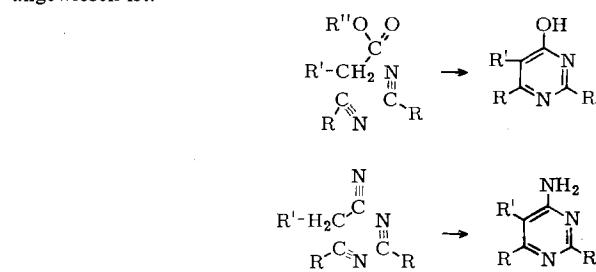
Die aus Guanidin und Dialkylmalonsäure-dinitril zugänglichen Barbiturate (1) lagern sich über 200 °C in 2-Amino-1,3,5-triazine (2) um.



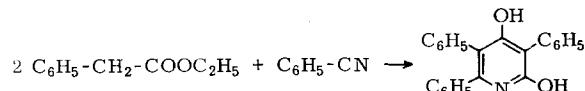
Daraus leitet sich eine Synthese von 2-Amino-1,3,5-triazinen (3) aus Nitrilen und Guanidin ab, die unter Alkoholat-Katalyse mit zahlreichen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Nitrilen in Ausbeuten bis zu 80 % gelingt:



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