

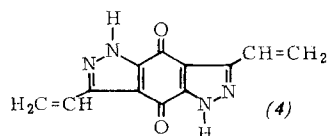
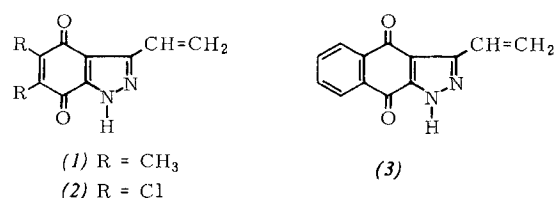
Die nach der HMO-Methode abgeschätzten pK-Werte stehen mit den gemessenen in guter linearer Korrelation.

[*] Prof. Dr. O. E. Polansky
Lehrkanzel für Theoretische Organische Chemie
an der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich) und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 32-34

Über Vinyl-pyrazolochinone

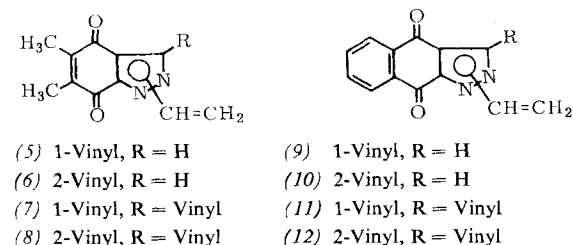
Von G. Manecke, G. Ramlow (Vortr.), W. Storck und
W. Hübner[*]

Während vinylsubstituierte Chinone bisher nur schwer zugänglich waren, ließen sich die Vinyl-pyrazolochinone (1)–(4) auf einfache Weise durch 1,3-dipolare Addition des Diazoalkens Vinylldiazomethan an Chinone erhalten.



Bis auf die Dichlorverbindung (2), deren Redoxpotential zu hoch liegt und die deshalb ihre Polymerisation selbst inhibiert, sind alle Verbindungen polymerisationsfähig. Wird (2) in das Hydrochinondiacetat umgewandelt, läßt es sich ebenfalls polymerisieren.

Bei Alkylierungen am Pyrazolring entstehen Isomerenmische, die säulenchromatographisch getrennt wurden. Man erhält bevorzugt das N¹-Isomere. Tragen die Pyrazolochinone in 3-Stellung keine Vinylgruppe, sondern H, so entsteht das N²-Isomere in größerer Ausbeute. Dieser Effekt verstärkt sich mit zunehmender Größe des eintretenden Substituenten in der Reihenfolge CH₃ < CH=CH₂ < (CH₂)_nSO₃H. Bei der Sulfalkylierung der 3-Vinyl-pyrazolochinone sind die sterischen Einflüsse so groß, daß nur noch die N¹-Isomeren entstehen. Die Methylisomeren erhält man durch Methylierung mit Dimethylsulfat, N-Vinyl-pyrazolochinone entstehen bei der quecksilberacetat-katalysierten Umsetzung mit Vinylacetat, und sulfalkylierte wasserlösliche Pyrazolochinone bilden sich bei der Umsetzung der N-Alkali-Salze mit Sultonen. Mit Vinylacetat wurden die N-Vinyl-pyrazolochinone (5) bis (12) dargestellt.



Nur die N-Vinylgruppen der Pyrazolonaphthochinone (9)–(12) waren polymerisationsfähig. Die N-Vinyl-pyrazolobenzochinone konnten – auch als Derivate der entsprechenden Hydrochinone – nicht polymerisiert werden. Dagegen gelang es sehr leicht, die 5,6-Epoxyderivate der Verbindungen (5)–(8) zu polymerisieren.

Da mit Kaliumjodid in Eisessig/Wasser auch die polymeren Epoxyverbindungen wieder in die Chinone überführt werden können, ließen sich auf diesem Wege Redoxpolymere herstellen.

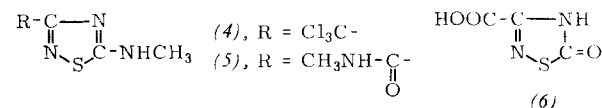
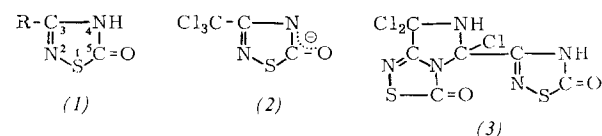
[*] Prof. Dr. G. Manecke, Dipl.-Chem. G. Ramlow,
Dr. W. Storck und Dipl.-Chem. W. Hübner
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Beitrag zur Chemie substituierter Δ²-1,2,4-Thiadiazolin-5-one

Von R. F. W. Rätz (Vortr.) und H. D. Hoberecht[*]

Die Δ²-1,2,4-Thiadiazolin-5-one sind eine Klasse reaktiver Verbindungen, deren wenige Vertreter bisher als 5-Hydroxy-1,2,4-thiadiazole angesehen wurden. Chemische Reaktivität und spektroskopische Daten deuten darauf hin, daß diese Verbindungen sowohl in fester Form als auch in Lösung in der Lactamform (1) vorliegen. Ihre Acidität befähigt sie zur Salzbildung mit anorganischen und organischen Basen. Diese Salze sind so stabil, daß sie sich als Nucleophile in einigen Acylierungsreaktionen bewähren.

Das Anion (2) bildet in wäßriger Lösung ein Dimeres, das mit Ammoniak in das bisher unbekannte 5,7,7-Trichlor-6,7-dihydro(5-oxo-Δ²-1,2,4-thiadiazolin-3-yl)-3H,5H-imidazo[5,1-c][1,2,4]thiadiazol-3-on (3) übergeht. Die Verbindung



wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Versuche, eine analoge N-methylsubstituierte Verbindung durch Behandlung des Dimeren mit Methylamin anstelle von Ammoniak zu erhalten, verliefen ergebnislos. Lösungen der Verbindung (1), R = Cl₃C, haben in wäßrigem Methylamin ketonischen Charakter; es bilden sich die Verbindungen (4) und (5).

In Gegenwart überschüssigen Natriumhydroxids wird (1), R = Cl₃C, in das Dinatriumsalz der Säure (6) überführt. Die freie Säure schmilzt unter Decarboxylierung bei etwa 140 °C, wobei der Stammkörper dieser Reihe entsteht.

[*] Dr. R. F. W. Rätz und H. D. Hoberecht
Olin Mathieson Chem. Corp.,
New Haven, Conn. (USA)

Elektrochemische Untersuchungen zur Elektronen- und Ionenfehlordnung in α-Silberselenid

Von C. D. O'Briain und H. Rickert (Vortr.)[*]

Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential des Silbers in α-Silberselenid und der Abweichung von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung wurde mit Hilfe der galvanischen Festkörperkette Ag/AgJ/Ag₂Se bei 200 °C durch eine elektrochemische Titration bestimmt. Wegen der hohen Fehlordnung der Silberionen in Ag₂Se ist ihr chemisches Potential als konstant anzunehmen. Das chemische Potential des Silbers wird bei Veränderung der stöchiometrischen Zusammensetzung allein durch die Konzentrationsveränderung der quasifreien Elektronen bzw. Defektelektronen bestimmt.