

Setzt man 2-Alkyl-3-alkoxy- sowie 2-Alkyl-3-aminoacroleine (1), R¹=Alkyl, R²=H, ein, so führen beide Wege zu den gleichen Produkten. 2-Hydroxymethylencycloalkanone (1), R¹-R²=-(CH₂)_n- können jedoch je nach Reaktionsweise (Weg A oder Weg B) 5,6- oder 4,5-Cycloalkeno-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (4) bzw. (5) ergeben. Daß die Reaktion nach Weg A verläuft, läßt sich chemisch und spektroskopisch zeigen. In Abwesenheit von Eisessig reagieren 2-Hydroxymethylencycloalkanone (1), R¹-R²=-(CH₂)_n- zur isolierbaren Schiffschen Base (3), deren Struktur sich aufgrund der Massen-, IR- und ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektren sicherstellen läßt. Erhitzt man (3) in Eisessig, so entsteht das 5,6-Cycloalkeno-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridin (4), dessen Struktur sich vor allem aus den ¹³C-chemischen Verschiebungen und den ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten der Pyridin-Ring-Kohlenstoffatome ergibt: Das unsubstituierte Kohlenstoffatom C-4 in den dargestellten 5,6-Cycloalkeno-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]pyridinen erscheint als Dublett bei δ≈-128 ppm mit einer Kopplungskonstanten J_{CH}≈155-160 Hz. Dies entspricht δ- und J_{CH}-Daten, die für C-4 von Pyridinen gefunden wurden^[2] (im Gegensatz zu δ≈-145 bis -150 ppm und J_{CH}≈170-175 Hz für C-2 von Pyridinen).

1*H*-Pyrazolo[3,4-*b*]pyridine (4)

0.02 mol (2) werden mit 0.02 mol (1) in 30 ml Eisessig ca. 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt, soweit (4) nicht beim Abkühlen auskristallisiert, nach Variante A, B oder C.

Variante A: Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit Wasser versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. *Variante B:* Das Reaktionsgemisch wird mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das sich abscheidende Öl wird mit Äther extrahiert. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. *Variante C:* Der Eisessig wird abdestilliert und das Öl bei ca. 0.1-0.9 Torr destilliert.

Eingegangen am 30. Juli 1973 [Z 907]

[1] C. Bülow, Ber. Deut. Chem. Ges. 43, 3401 (1910); A. Dornow u. M. Siebrecht, Chem. Ber. 93, 1106 (1960); H. Dorn u. A. Zubek, Angew. Chem. 79, 981 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 958 (1967).

[2] Siehe z. B. J. Stothers: Carbon-13 NMR-Spectroscopy. Academic Press, New York 1972, S. 240, 343 und dort zit. Lit.; E. Breitmaier, K.-H. Spohn, G. Bouchon, H. Pech u. E. Stark, unveröffentlichte Meßergebnisse.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Das Problem der kompetitiven Koordination in Komplexverbindungen stellen A. D. Garnovskii, O. A. Osipov und S. B. Bulgarevich in einer Übersicht dar. Es geht dabei um die Lage der koordinativen Bindung in Systemen, die mehrere mögliche Elektronen-Donoren-Zentren haben. Aus vielen Beispielen folgern die Autoren, daß das Problem in nichtkonjugierten Systemen sehr gut mit dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen gelöst werden kann. Bei konjuguierten Systemen ergeben sich jedoch Komplikationen. [The Principle of Hard and Soft Acids and Bases and the Problem of Competitive Coordination in Complex Compounds. Russ. Chem. Rev. 41, 341-359 (1972); 441 Zitate]

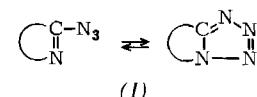
[Rd 625 -Q]

Die Reaktion von Nitrilen mit Acylchloriden in Gegenwart von Chlorwasserstoff behandeln S. Yanagida und S. Komori. Diese Umsetzung stellt einen neuen Weg für den Aufbau von sechsgliedrigen Heterocyclen und neuartigen reaktiven offenkettigen Verbindungen dar. Primär greift das Säurechlorid das N-Atom der intermediär aus Nitril und HCl gebildeten Imidoylchloride oder α-Chlorenamine an. Die intramolekularen Reaktionen führen z. B. zu Chinazolin-, Isochinolin-, 2-Pyridon-, 1,3-Benzothiazin-Derivaten. Die intermolekulare Reaktion von Nitrilen mit Säurechloriden, z. B. Malonylchlorid, erlaubt die Synthese von 1,3-Oxazi-

nen, 2-Pyridonen, 3,4-Dihydropyrimidinen, die Umsetzung mit Phosgen diejenige von Pyrimidinen, 1,3-Dichlorisochinolinen, α,β-ungesättigten Isocyanaten, 1,3,5-Triazinen. Weiterhin sind Reaktionen am N- oder α-C-Atom von Nitrilen möglich. [The Reaction of Nitriles with Acylchlorides in the Presence of Hydrogen Chloride. Synthesis 1973, 189-202; 39 Zitate]

[Rd 652 -M]

Eine Übersicht über Azido-Tetrazol-Isomerisierungen gibt M. Tišler. Eine Azidogruppe an einem Ring-Kohlenstoffatom, das seinerseits über eine Doppelbindung mit einem Ring-Stickstoffatom verknüpft ist, cyclisiert leicht zu einem anellierten Tetrazolring (1) oder es entsteht ein Gemisch beider Formen:



Allgemeine Fragen der Isomerisierung beider Formen und die Teilnahme mehrerer heterocyclischer Systeme (Tetrazolo-pyridine, -pyridazine, -pyrimidine, -triazine, -tetrazine, -purine, -chinazoline, -1,8-naphthyridine) werden behandelt. Ferner wird auf Umwandlungen eingegangen, an denen der Tetrazolring oder die Azidogruppe oder der Rest des Moleküls teilnehmen. Außerdem werden Beispiele für die Zersetzung der Verbindungen (1) unter Eliminierung von Stickstoff und Stabilisierung des Fragmentierungproduktes durch Cycloaddition sowie Addition von H usw. oder C—H-Einschiebungen besprochen. [Some Aspects of Azido-Tetrazolo Isomerization. Synthesis 1973, 123 bis 136; 107 Zitate]

[Rd 650 -M]

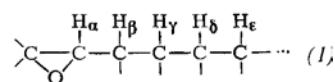
Mit dem enzymatischen Mechanismus der DNA-Replikation beschäftigen sich R. E. Moses, J. L. Campbell, R. A. Fleischmann, G. D. Frenkel, H. L. Mulcahy, H. Shizuya und C. C. Richardson. Aus Extrakten des Wildtyps von *Escherichia coli* sind drei DNA-Polymerasen gereinigt worden, die in vitro bakterielle DNA replizieren. Man kennt Mutanten, denen jeweils eines der drei Enzyme fehlt. Aus den Eigenschaften dieser Mutanten kann man auf die Rollen der Enzyme im DNA-Stoffwechsel schließen. [Enzymatic Mechanisms of DNA Replication in *Escherichia coli*. Fed. Proc. 31, 1415–1421 (1972); 97 Zitate]

[Rd 643 –R]

Die Kristallstruktur der Silicate der seltenen Erdmetalle behandelt eine Übersicht von J. Felsche. Da die Kationen relativ groß sind, enthalten die Silicate isolierte SiO_4 -Tetraeder, Si_2O_7 - und Si_3O_{10} -Gruppen. Die Koordinationszahl der Kationen gegenüber Sauerstoff beträgt sechs bis zehn. Die vorkommenden Strukturtypen und ihre Stabilitätsbereiche bezüglich der Kationengröße werden beschrieben. Dem Gegenstand entsprechend ist die Arbeit reich an Abbildungen und Tabellen von Strukturdaten. [The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates. Struct. Bonding 13, 99–197 (1973); 90 Zitate]

[Rd 655 –H]

Basenkatalysierte Umlagerungen von Epoxiden behandeln V. N. Yandovskii und B. A. Ershov. Abhängig von der Struktur des Epoxids (1) kann ein α -, ein β - oder ein weiter entferntes Proton durch starke Basen abstrahiert werden. Die Autoren stellen die intramolekularen Folge-



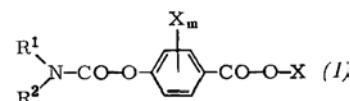
reaktionen der so erhaltenen Carbanionen vor. Da Epoxide bei der Biogenese von Naturstoffen eine große Rolle spielen, interessieren derartige Reaktionen als Modelle. [Base-catalyzed Rearrangements of Epoxides. Russ. Chem. Rev. 41, 403–410 (1972); 135 Zitate]

[Rd 656 –Q]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Substituierte p-Carbamoyloxy-benzoesäureester (1) sind Biozide für Anstrichmittel. Sie sind mit den üblichen Harzbindemitteln verträglich, werden durch Sulfide nicht verfärbt, beeinflussen nicht die physikochemischen Eigenchaften der Anstrichmittel und schützen sie gegen Befall

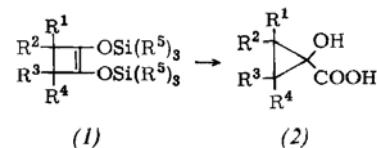


$R^1 =$ Alkyl (C_1-C_{13}), Alkenyl (C_2-C_8), $-(CH_2)_n-NR^2-CO-O-p-C_6H_4X_m-CO-O-X$; $R^2 =$ H, Alkyl (C_1-C_5); $X =$ Alkyl (C_1-C_5), $-(CH_2)_n-OH$, $-(CH_2)_n-O-CO-NR^1R^2$; $X' =$ Alkyl (C_1-C_5), Alkoxy (C_1-C_5); $m = 0, 1, 2$; $n = 2-6$

durch Pilze und andere Mikroorganismen. [DOS 2207729; Tenneco Chemicals, Inc., New York]

[PR 116–N]

1-Hydroxy-1-cyclopropancarbonsäuren (2) erhält man in hohen Ausbeuten, wenn man 1,2-Bis(silyloxy)-1-cyclobutene (1) unter 30°C , vorzugsweise zwischen $+10$ und -70°C , chloriert oder bromiert und dann mit protonischen Lösungsmitteln, z. B. H_2O , Alkoholen, Essigsäure, versetzt.

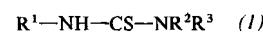


$R^1-R^4 = \text{H, Alkyl } (C_1-C_6)$, Alkenyl, Cycloalkyl, Aralkyl; R^1+R^2 und/oder R^3+R^4 oder R^1+R^3 und/oder R^2+R^4 können über eine Methylenkette miteinander verbunden sein, die ggf. durch Heteroatome substituiert ist oder Teil 5- oder 6-gliedriger Ringe sein kann; $R^5 = \text{CH}_3, C_2\text{H}_5, C_6\text{H}_5$

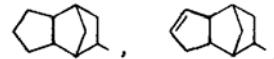
Das Halogenieren kann in aprotischen Lösungsmitteln erfolgen. Die Verbindungen (2) sind wertvolle Zwischenprodukte, z. B. für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln. [DOS 2128327; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 126 –V]

Früchte können zum Abfallen gebracht und dadurch wirtschaftlicher geerntet werden, wenn die fruchttragenden Bäume, Sträucher oder Stauden kurz vor der Reife der Früchte mit einem Thioharnstoffderivate (1) enthaltenden



$R^1 =$ (substituiertes) Phenyl, Allyl, Benzyl, Phenäthyl, 5-Norbornen-2-yl,



$R^2 = \text{H, Allyl, Alkyl, Alkoxy}$; $R^3 = \text{H, (substituiertes) Phenyl, Alkyl, Alkenyl, Chloralkenyl, Dialkylamino, Furyl}$; $R^2+R^3 = \text{Alkylen}$

Mittel behandelt werden. Eventuell ist es erforderlich, mechanisch etwas nachzuhelfen. [DOS 2157288; Ciba-Geigy AG, Basel]

[PR 97–N]

Zur Herstellung von flammfesten und hydrolysebeständigen Polyurethanen, die chemisch gebundenen Phosphor enthalten, benutzt man als einbaufähige, flammfestmachende phosphorhaltige Verbindungen Umsetzungsprodukte aus einem Chlorochloralkylphosphat, das im Molekül im Mittel 0.5–2.5 Chloratome unmittelbar an ein Phosphoratom gebunden enthält, und einem primären oder sekundären Amin mit ggf. noch weiteren funktionellen Gruppen (z.B. Aminoalkanol oder Iminodialkanol, Äthylen-diamin, Piperazin). Die Umsetzung wird bei $0-100^\circ\text{C}$ in Gegenwart von überschüssigem Propylenoxid als Chlorwasserstoffacceptor ausgeführt, wobei man pro Chloratom im Chloro-chloralkylphosphat praktisch ein Molekül Amin verwendet. Das Chloro-chloralkylphosphat seinerseits wird durch Umsetzung von Phosphoroxidechlorid mit Äthylen- oder Propylenoxid (Molverhältnis 1:0.5–2.5) bei $0-100^\circ\text{C}$ in Gegenwart eines Katalysators wie Pyridin oder Phosphortrichlorid dargestellt. Die so erhaltenen phosphorhaltigen Verbindungen sind im allgemeinen bernsteinfarbene und schwer zu hydrolysierende Flüssigkeiten, die mit organischen Polyisocyanaten und ggf. phosphorfreien Polyolen (z. B. Polypropylenoxid) Polyurethane mit guten mechanischen Eigenschaften und ausgezeichneter Flammfestigkeit ergeben. [DOS 1745191; Naphthachimie, Paris]

[PR 63 –Ö]