

Einige so dargestellte Verbindungen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Chinolone-(2) (1) und Chinolone-(4) (2).

R ¹	(1)		(2)	
	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]
3,4-Methylenedioxyphenyl	297	68	289 (290–91 [1])	14
C ₆ H ₅	252 (253–54 [2])	70	259 (259–60 [2])	20
n-C ₆ H ₁₃	128–29	60	139	10

Eingegangen am 6. November 1963 [Z 612]

[1] H. R. Arthur u. L. Y. S. Loh, J. chem. Soc. (London) 1961, 4360.

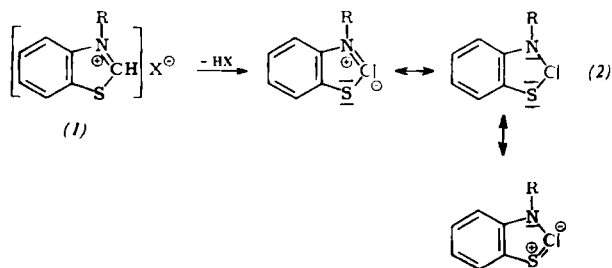
[2] Ch. R. Hauser u. G. A. Reynolds, J. Amer. chem. Soc. 70, 2402 (1948).

Energiearme „Carbene“ [1]

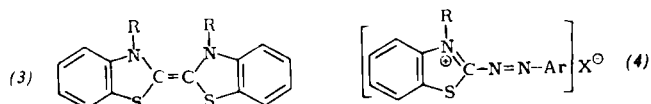
Von Prof. Dr. H.-W. Wanzlick und Dr. H.-J. Kleiner

Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität Berlin

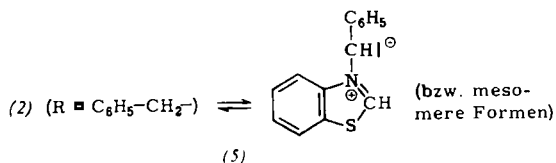
Die Suche nach „Carbenen mit quasi-aromatischer Resonanzstabilisierung“ [2] brachte erste Erfolge. N-Alkyl-benzthiazolium-halogenide (1) verlieren schon beim Behandeln mit bestimmten tertiären Aminen, z. B. Triäthylamin, Halogenwasserstoff. Man erhält gelbe, gut kristallisierte Substanzen, die sich chemisch wie die Resonanzhybride (2) verhalten.



Dimerisierung, die in Abhängigkeit von der Natur des Restes R verschieden leicht eintritt, führt zu farblosen, z.T. stereoisomeren Äthylen-Derivaten (3). Vor dieser Dimerisierung sind typische Umsetzungen möglich: Mit Säuren erhält



man die Salze (1) zurück, mit Schwefel werden N-Alkyl-2-thion-benzthiazoline, mit Diazoniumsalzen Azofarbstoffe (4) erhalten.



Die neuartigen Verbindungen besitzen intakte Alkylgruppen (NMR-Spektren). Das Benzylderivat läßt dagegen Anzeichen für die Tautomerie (5) erkennen.

Eingegangen am 8. November 1963 [Z 613]

[1] Nucleophile Carben-Chemie, V, IV. Mittel.: H.-W. Wanzlick u. H.-J. Kleiner, Chem. Ber. 96, 3024 (1963).

[2] H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 75 (1962).

Dimere Aldehyd-hydrazone

Von Doz. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. G. Ruckelshauß
und J. Schulz

Institut für Organische Chemie der TH Darmstadt

Die anscheinend nicht beschriebenen, öligen Hydrazone (Tabelle 1) des Acet-, Propion-, Butyr-, Valer- und Capronaldehyds, die durch Spaltung entsprechender Styrol-Derivate mit Natriumhydrazid entstehen [1] oder, einfacher, durch Umsetzen der Aldehyde mit Hydrazinhydrat unterhalb 5 °C [2] und Destillation der ausgeätherten Reaktionsprodukte zugänglich sind, dimerisieren bei Raumtemperatur zu den kristallinen 3,6-Dialkyl-hexahydro-s-tetrazinen (1)–(5) [3].

Tabelle 1. Monomere und dimere Aldehyd-hydrazone.

R	R-CH=N-NH ₂ Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	R H ₂ C=N-NH-NH-C H ₂ H ₂ C Fp [°C]	Ausb. [%]
CH ₃	100–102/755	68	(1) 163–164	45
H ₃ C-CH ₂	108–110/755	60	(2) 193–194	52
H ₃ C-(CH ₂) ₂	149–151/750	51	(3) 153–154	44
H ₃ C-(CH ₂) ₃	65–66/20	50	(4) 168–170	46
H ₃ C-(CH ₂) ₄	83–85/15	46	(5) 150–152	43
H ₃ C-(CH ₂) ₅			(6) 154–155	56
H ₃ C-(CH ₂) ₆			(7) 147–149	71
H ₃ C-(CH ₂) ₈			(8) 143–144	75

(1)–(5) sowie die höheren Homologen (6)–(8) [4] erhält man direkt durch Zufügen der Aldehyde zu Hydrazinhydrat unterhalb 5 °C, mehrtägiges Stehenlassen der Lösungen im Eisschrank, Trocknen der abgeschiedenen kristallwasserhaltigen Kristalle und Umkristallisieren aus absolutem Äthanol. Das Dimere (3) ist – wie kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen mit einer nach der Gleichgewichtseinstellung rasch abgekühlten Lösung ergaben – in 0,05 M wässriger Lösung bei 20 °C zu 77 %, bei 60 °C dagegen praktisch vollständig dissoziiert. Auch beim trockenen Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt es in das Monomere. Wie die übrigen dimeren Hydrazone der Tabelle ist es, verschlossen aufbewahrt, bei 20 °C beständig.

Eingegangen am 28. Oktober 1963 [Z 610]

[1] Vgl. Th. Kauffmann et al., Angew. Chem. 74, 650 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 456 (1962).

[2] Folgende Angabe in Ch. C. Clark: Hydrazine, Mathieson Chemical Corporation, Baltimore 1953, S. 38, ist irreführend: „Most aldehydes condense very readily with hydrazine in the cold. The aldehyde first formed reacts with aldehydes with greater speed than does hydrazine itself so that the azine is the normal end produkt“.

[3] Hexahydro-s-tetrazine mit Substituenten an den N-Atomen sind bekannt. Vgl. z. B. E. Schmitz u. R. Ohme, Liebigs Ann. Chem. 635, 82 (1960).

[4] Bei dem von A. Darapsky, J. prakt. Chem. [2] 97, 214 (1918), und W. Seibert, Chem. Ber. 80, 499 (1947), beschriebenen angeblichen Önanthaldehyd-hydraton vom Fp = 132 °C bzw. 148 bis 155 °C dürfte es sich um nicht ganz wasserfreie Präparate der Base (6) handeln.