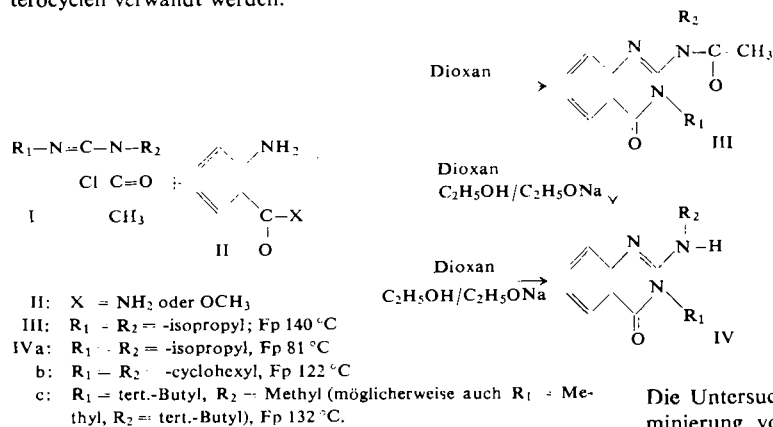


Ringschlußreaktionen mit acylierten Carbodiimiden

Von Dr. K. Hartke und Quím. Farm. J. Bartulín

Instituto Central de Química der Universität
Concepción (Chile)

Aliphatische Carbodiimide addieren bei Zimmertemperatur leicht Carbonsäurehalogenide, jedoch sind die Addukte nur in besonderen Fällen rein isolierbar [1], da sie leicht wieder in ihre Ausgangsprodukte zerfallen. Gelöst besitzen die acylierten Carbodiimide eine hohe Reaktivität gegenüber nucleophilen Reagentien und können zur Synthese von Heterocyclen verwandt werden.



So liefern acetylierte, aliphatische Carbodiimide (z. B. I) mit Anthranilsäureamid oder Anthranilsäure-methylester (II) 4-Chinazolone (III, IV). Die Ausbeuten betragen etwa 65 %.

Eingegangen am 5. Februar 1962 [Z 212]

[1] H. D. Stachel, Angew. Chemie 71, 246 (1959); 73, 64 (1961).

III	R ₁	R ₂	% Ausb. III [a]	physik. Konst.	% Ausb. IV
A [2]	Phenyl	Phenyl	67	Kp _{0,2} 160–162 °C	82
B [3]	p-Tolyl	p-Tolyl	65	Fp 55–56 °C	74
C	Phenyl	Isopropyl	77	Kp _{0,3} 106 °C	86
D	Phenyl	Methyl	33 [b]		81
E	Cyclohexyl	Methyl	65	Kp ₁₆ 93 °C	84

[a] Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf dest., reine Produkte; die Versuche wurden mit 0,02 bis 0,03 Mol ausgeführt, so daß bei etwas größeren Ansätzen die Ausbeuten höher sein sollten.

[b] Polymerisiert beim Versuch der Destillation; die Ausbeute bezieht sich auf den durch Hydrolyse erhaltenen Harnstoff.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt; u. a. wird die Eliminierung von Wasser aus geeigneten Verbindungen mit Hilfe acylierter Carbodiimide geprüft.

Eingegangen am 5. Februar 1962 [Z 213]

[1] K. Hartke u. J. Bartulín, voranstehende Mitteilung.

[2] C. Schall u. S. Paschkowitzky, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 2886 (1892); R. Stollé, ibid. 41, 1125 (1908).

[3] F. Zetzsche u. Mitarb., Ber. deutsch. chem. Ges. 71, 1513 (1938); 72, 364 (1939); 73, 474 (1940).

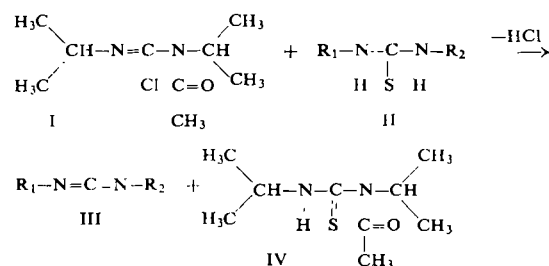
Eliminierung von H₂S mit acylierten Carbodiimiden

Allgemeine Synthese aromatischer und aliphatischer Carbodiimide

Von Dr. K. Hartke

Instituto Central de Química der Universität
Concepción (Chile)

Acylierte, aliphatische Carbodiimide (I) [1] reagieren unter äußerst milden Bedingungen mit vielen Thioamiden unter Eliminierung von Schwefelwasserstoff. Man mischt das aliphatische Carbodiimid mit dem Säurehalogenid in absol. Äther und läßt zur Bildung des Adduktes einige Stunden stehen. Dann setzt man die äquivalente Menge Triäthylamin und Thioamid zu, rührt 3 bis 4 h bei Zimmertemperatur, filtriert das Triäthylaminhydrochlorid ab, schüttelt den als Nebenprodukt anfallenden acylierten Thioharnstoff (IV) mit wäßriger Natronlauge aus und isoliert aus der Äther-Phase das sehr reine Reaktionsprodukt.



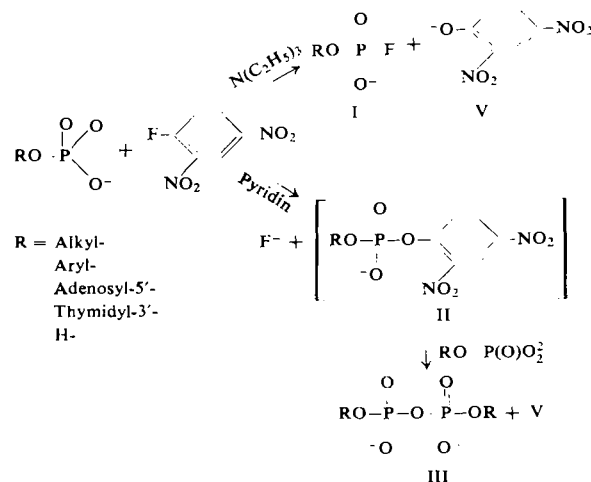
So erhält man aus Thiobenzamid in 75 % Ausbeute Benzonnitril und aus Phenylthioacetamid Phenylacetonnitril (74 %). Ebenso lassen sich Thioharnstoffe (II) in die entspr. Carbodiimide (III) umwandeln.

Neue Synthese von Monofluor-phosphorsäuremonoestern

Von Dr. R. Wittmann

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Je nach zugesetzter Base zeigt 2,4-Dinitro-fluorbenzol mit Phosphorsäuren zwei verschiedene Reaktionen. In Gegenwart starker, tertiärer Basen, wie z. B. Triäthylamin, entstehen quantitativ die Derivate der Monofluorphosphorsäure (I)



und 2,4-Dinitrophenolat (V), während in Gegenwart von Pyridin die normalen Phosphorylierungen ablaufen, z. B. zu den sym. Diester-pyrophosphaten III und V.