

stickstoff erfordert energische Bedingungen. Sie gelingt mit überschüssiger KOH unter Druck in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 210–240 °C. Unter diesen Bedingungen wurden u. a. die in Tabelle 3 aufgeführten 2-substituierten 4-Methyl-1.2.3.6-tetrahydropyridine erhalten. Ferner wurden 4,5-Dimethyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin ($K_p = 66^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4815$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 119^\circ\text{C}$), 6-Phenyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin ($K_p = 64^\circ\text{C}/0,12\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5511$), 1.2.3.4.5.6-7.8-Octahydroisochinolin ($K_p = 101^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5093$; p-Chlorphenylharnstoff-Derivat $F_p = 156^\circ\text{C}$) und dessen 3-Phenylderivat ($K_p = 113^\circ\text{C}/0,07\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5645$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 153^\circ\text{C}$) sowie 1.1a.2.3.4.5.6.7.8.9.10.10a-Dodecahydrophenanthri-

din ($K_p = 155^\circ\text{C}/18\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5322$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 190–191^\circ\text{C}$) hergestellt. Zur Charakterisierung wurden diese Amine mit (p-Chlor)phenyl-isocyanat in die trisubstituierten Harnstoffe übergeführt. Die Lage der Doppelbindungen in den aufgeführten Heterocyclen wurde durch Überführung in bekannte Verbindungen, z. B. in das 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydroisochinolin-hydrochlorid [10] oder in das 4-Methyl-3.4-dibrompiperidin-hydrobromid [11] bestätigt.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [A 243]

[10] R. Grewe, R. Hamann, G. Jacobsen, E. Nolte u. K. Riecke, Liebigs Ann. Chem. 581, 85 (1953).

[11] M. Ferles, Chem. Listy 52, 668 (1958); Chem. Abstr. 1958, 13724.

ZUSCHRIFTEN

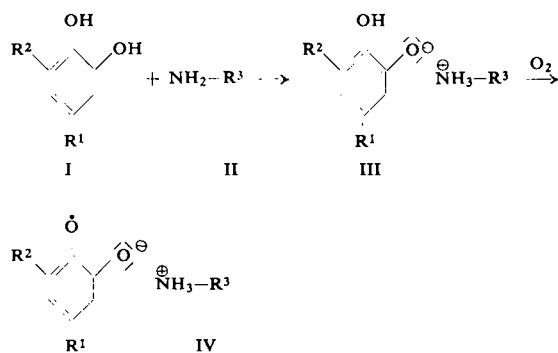
Eine neue o-Aminophenol-Synthese [1]

Von Dr. K. Ley

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer
zum 60. Geburtstag gewidmet

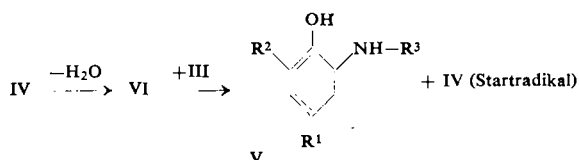
In 4- und 6-Stellung mit raumerfüllenden Resten substituierte Brenzkatechine bilden mit primären aliphatischen Mono- und Diaminen die Salze III. Diese gehen bei Einwirkung von Luft-sauerstoff in die blauen Radikalanionen IV über, die in Lösung (Benzol, Benzin) mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz [1a] nachgewiesen werden konnten.



$R^1, R^2 = \text{tert. Alkylreste}$

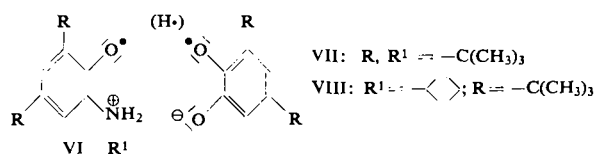
$R^3 = \text{beliebige Alkylreste oder Aminoalkyl}$

In einer Redoxreaktion entstehen aus den Radikalen IV unter Austausch der Hydroxygruppe durch das Alkylamin bereits bei Zimmertemperatur die o-Aminophenole V [2]. Die Ausbeuten betragen in allen Fällen 70 bis 90 %.

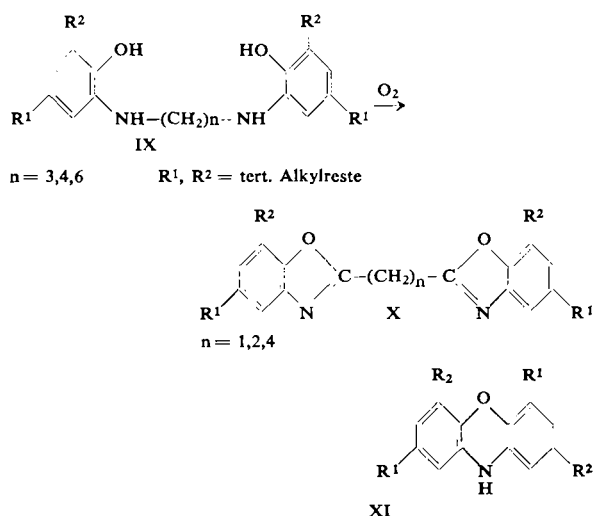


Die intermediär auftretenden Radikale VI lassen sich bei Verwendung von 4.6-Di-(tert.-butyl)-brenzkatechin als phenolischer Komponente und tert.-Butylamin oder Cyclohexylamin

als basischem Reaktionspartner als Brenzkatechine oder Biradikalsalze (VII, VIII) in Form tiefdunkelblauer Kristalle isolieren.



Die aus Diaminen und I sich bildenden Bis-o-aminophenole IX werden durch weitere Einwirkung von Sauerstoff zu den Bisbenzoxazolen X [3] dehydrierend cyclisiert:



Bei längerer Einwirkung von 2 Mol einer wäßrigen Methylaminlösung auf die in Benzin gelösten Brenzkatechine I entstehen über die N-Methyl-Verbindungen V die am Stickstoff nicht substituierten o-Aminophenole. Nimmt man als Zwischenstufe Chinonimine \rightleftharpoons Enamine an, so läßt sich die oxydative Entmethylierung zwanglos deuten. Die o-Aminophenole sind im Reaktionsmedium unlöslich und werden dadurch der weiteren Oxydation entzogen.

Setzt man als Aminkomponente Ammoniak ein, so bilden sich mit I o,o'-Dihydroxydiphenylamine, die sich durch Erwärmen leicht zu Phenoxazinen (XI) cyclisieren lassen.

Mit Arylaminen oder Aryldiaminen [4] (Aryl = Phenyl, subst. Phenyl, Naphthyl, subst. Naphthyl) findet die Radikalaus-

tauschreaktion erst statt, wenn man durch Zusatz einer katalytischen Menge eines sekundären oder tertiären aliphatischen Amins die Brenzcatechine I in die Anionen III überführt und dadurch die Oxydation zu den Radikalanionen IV ermöglicht.

Eingegangen am 13. Juli 1962 [Z 327]

[1] 2. Mitteilung über Radikalanionen. I. Mitteilung: K. Ley u. E. Müller, Angew. Chem. 70, 469 (1958).

[1a] Messungen von Dr. H. Walz.

[2] DBP. 1 104 522 (1962), Farbenfabriken Bayer AG.

[3] DBP. 1 115 255 (1962), Farbenfabriken Bayer AG.

[4] DBP. 1 119 297 (1962), Farbenfabriken Bayer AG.

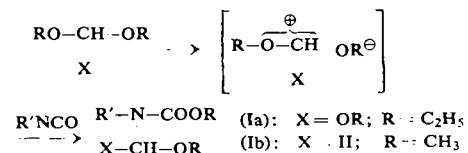
Die Umsetzung von Isocyanaten mit Orthoestern und Acetalen

Von Dr. H. v. Brachel und Dr. R. Merten

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

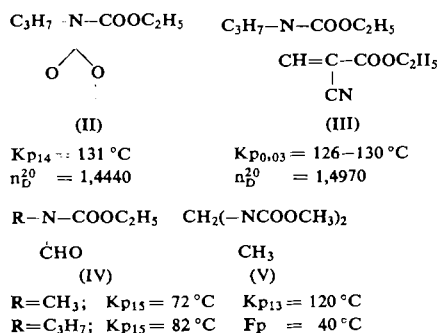
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet.

Umsetzungen von Isocyanaten mit Orthoestern oder Acetalen zeigen, daß Additionsreaktionen an der Isocyanatgruppe nicht auf die Übertragung von reaktiven Wasserstoffatomen beschränkt sind [1]. In Gegenwart von Lewisäuren (BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3) lagern sich Orthoameisensäure-äthylester oder Formaldehyd-dimethylacetal bei 30–70°C in 70–90% Ausbeute an die Isocyanatgruppe zu Carbamidsäureestern (Ia) bzw. (Ib) an. Intermediär bilden sich vermutlich Carbenium-Oxonium-Ionen.



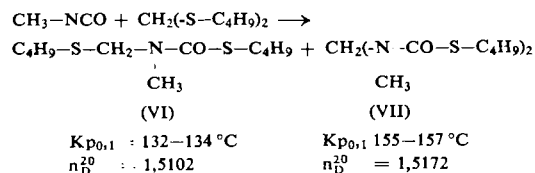
	X	R	R'	Kp [°C/Torr]	n_D^{20}
(Ia)	OC_2H_5	C_2H_5	CH_3	94–96/12–14	1,4202
	OC_2H_5	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	108–111/19	1,4224
	OC_2H_5	C_2H_5	C_6H_5	95–96/0,02	1,4917
(Ib)	H	CH_3	CH_3	53–55/13	1,4246
	H	CH_3	$3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{--}$	134–136/0,2	1,5484
	H	CH_3	$2,6\text{--}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{--}$	117–118/0,35	1,5114
	H	CH_3	$\text{Cl-CH}_2\text{CH}_2\text{--}$	100–102/16	1,4564

Die Orthoester-Addukte (Ia) werden in der aliphatischen Reihe oberhalb 150°C, in der aromatischen Reihe oberhalb 100°C in die Ausgangskomponenten gespalten. Die Acetalgruppierung der Addukte (Ia) kann in Gegenwart wasserfreier Säure umacetalisiert werden, z.B. mit Äthylenglykol zum 1,3-Dioxolan (II), oder sie kann mit aktiven Methylenverbindungen kondensiert werden, z.B. mit Cyanessigester zum ungesättigten Ester (III). Bei der Verseifung können in der aliphatischen Reihe die N-Formyl-carbamidsäureester (IV) gefaßt werden.



Die Addukte (Ib) addieren bei steigender Menge des sauren Katalysators auch in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd-dimethylacetal weiteres Isocyanat zu Methylenbiscarbamidsäureestern wie (V), die bei Wahl stöchiometrischer Mengen in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Die Addition kann auf zahlreiche weitere Orthoester, Acetale [2], α -Chloralkyläther [3] und Isocyanate oder auch die analogen Schwefelverbindungen ausgedehnt werden. Aus Methylisocyanat und Formaldehyd-dibutylmercaptal entstehen in gleicher Weise die Addukte (VI) und (VII).



Eingegangen am 2. August 1962 [Z 321]

[1] Siehe Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. G. Thieme, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 130.

[2] DBP 1072385 (1959), Erf.: R. Merten.

[3] DBP 1072386 (1959), Erf.: R. Merten.

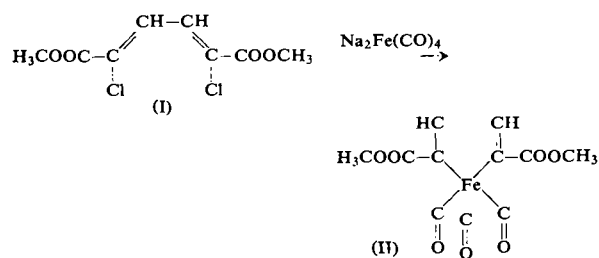
Synthese von Ferrolderivaten

Von Doz. Dr. Ernst Bayer, Dr. H. A. Brune und Dipl.-Chem. K. L. Hock

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Ferrolderivate, d. h. von 5-gliedrigen Heterocyclen mit Eisen als Heteroatom, lassen sich aus Natrium-eisencarbonylat und 1,4-Dichlorbutadien-Derivaten synthetisieren. So entsteht aus Dichlormuconsäure-dimethylester (I) eine orangegelbe Tricarbonylverbindung (II) des Ferroldicarbonsäure-dimethylesters:



5 g Trieisendodecacarbonyl werden in 100 ml flüssigem Ammoniak unter sauerstoff-freiem Stickstoff bei -78°C mit 1,37 g metallischem Natrium zum $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4$ umgesetzt. Danach wird das Ammoniak im Stickstoffstrom verdampft und das Kühlbad (Methanol/Kohlensäure) entfernt. Nun werden 5 g (I) in 250 ml peroxyd- und wasserfreiem Diäthyläther zugetropft und das Gemisch 24 Std. unter Rückfluß und Rühren gekocht. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum zur Trockne gedampft, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an einer mit Silicagel (Fa. Merck, 0,02–0,05 mm ϕ) gefüllten Säule (1,5 cm ϕ , 50 cm Länge) chromatographiert. Man eluiert eine grüne, eine rote und eine gelborange Zone. Die grüne Verbindung ist $[\text{Fe(CO)}_4]_3$, die gelborange das Ferrolderivat (II), das zur weiteren Reinigung im Vakuum (0,1 Torr) bei 50°C sublimiert wird. Ausbeute: 80 mg (II), $\text{Fp} = 57^\circ\text{C}$.

(II) mit unsubstituierten β -C-Atomen eignet sich zur Untersuchung der Elektronenverteilung und insbesondere zur Beantwortung der Frage, ob im Ferrol eine cyclische Konjugation, ähnlich wie bei den quasiaromatischen Heterocyclen