

40-stündiges Kochen von Ia mit Natriumacetat in wäsr. alkoholischer Lösung gibt zu 98% IIa ($\text{Ar}-\text{O}_2\text{N}$) Fp = 197–200 °C und 4-minütiges Kochen von Ic in 0,2n Na-tronlauge spaltet 1 Mol HCl ab unter Bildung von IIc ($\text{Ar}-\text{HOOC}$), Ausbeute 80%, Fp = 287–297 °C.

Eingegangen am 3. September 1962 [Z 342]

[1] H. Meerwein, E. Büchner u. K. v. Emster, J. prakt. Chem. 152, 237 (1939).

[2] Gemessen und interpretiert von H. Walz, Ingenieur-Abteilung AP der Farbenfabriken Bayer AG.

[3] F. G. Bordwell u. G. D. Cooper, J. Amer. chem. Soc. 73, 5184 (1951).

Synthese 5-gliedriger Heterocyclen aus Chlormethansulfonamiden [1]

Von Dr. K. Dickoré, Dr. R. Wegler und Dr. K. Sasse

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

Wir fanden, daß man überraschend leicht 5-gliedrige Heterocyclen aus acylierten α -Chloralkansulfonamiden aufbauen kann.

Primäre Sulfonamide reagieren leicht bei Raumtemperatur mit CS_2 und NaOH zu Sulfonylimino-dithiocarbonaten [2]. Wendet man diese Reaktion auf Chlormethansulfonamid (I) an, so tritt direkt Ringschluß zum Natrumsalz des 5-Mercapto-1,3,4-dithiazolin-3-dioxyds (IIa, Ausb. 75%) ein. Durch Alkylierung und Acylierung erhielten wir daraus z. B. IIb–IIg.

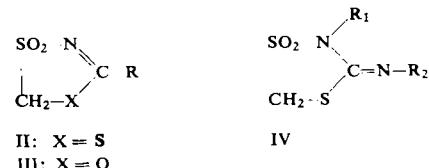


Tabelle 1. 5-substituierte 1,3,4-Dithiazolin-3-dioxyde

Nr.	R	Fp [°C]
IIa	SNa	—
b	SCH_3	158–160
c	SC_6H_5	30–33
d	$\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$	58–60
e	SCOOC_2H_5	105–110 (Zers.)
f	SCOOC_2H_5	130–133 (Zers.)
g	SCOC_6H_5	165–170 (Zers.)
h	NHCH_3	152–156
i	NHC_6H_5	177
j	$\text{NHC}_6\text{H}_4(\text{p})\text{Cl}$	252–255 (Zers.)
k	$\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_5$	83–88
l	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$	134–137
m	$\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	56–58
n	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	123–125
o	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	176
p	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4(\text{p})\text{Cl}$	111–113
q		120–123
r		193–195
s	$\text{N}(\text{SCl}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	185–187
t	$\text{N}(\text{COOCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	197–199 (Zers.)
u	$\text{N}(\text{CSSC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$	155–161

IIb–IId reagieren mit Aminen unter Mercaptan-Abspaltung. Besonders glatt verläuft die Reaktion mit sekundären aliphatischen Aminen: IIq und IIr entstehen aus IIb nahezu quantitativ.

Die leichte Ringbildung unter Substitution des Chlors beobachtet man auch bei den Umsetzungsprodukten von I mit Senfölen. Wir stellten so IIh–IIm dar (Ausb. 60–75%). Der 1,3,4-Dithiazolin-Ring schließt sich bereits in Gegenwart von Basen bei den zur Bildung von Sulfonylthioharnstoffen [3] notwendigen Temperaturen (60–80 °C).

Auch diese neuen 1,3,4-Dithiazolin-Derivate sind in alkalischer Lösung leicht alkylierbar und acylierbar. Daß die Alkylierung tatsächlich am exocyclischen Stickstoff und nicht am Sulfonamid-N stattfindet, ist dadurch bewiesen, daß sowohl durch Alkylierung von IIh mit Dimethylsulfat als auch durch Aminolyse von IIb mit Dimethylamin die gleiche Verbindung IIIn (Ausb. 82 bzw. 60%) entsteht.

Die C=N-Valenzschwingungen von IIh–IIr liegen bei 1555 bis 1590 cm^{-1} , die der acylierten Derivate IIIs–IIu niedriger bei 1520–1530 cm^{-1} . Sie sind mit der endocyclischen Lage der Doppelbindung in II vereinbar. Zum Vergleich stellen wir aus den betreffenden sek. Chlormethansulfonamiden und Senfölen die neuen Dithiazolin-Derivate IVa ($\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$, Fp 160–162 °C, Ausb. 30%) sowie IVb ($\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_4-(\text{p})\text{Cl}$, Fp 124 °C, Ausb. 45%) her. Durch ihre exocyclische C=N-Valenzschwingung bei 1630 cm^{-1} lassen sich diese Verbindungen gut vom Typ II unterscheiden.

Auch das bisher unbekannte 1,3,4-Oxathiazolin-Ringsystem III kann man leicht aufbauen: z. B. erhielten wir IIIa aus I und Phenylisocyanat. Da die Anlagerung von Isocyanaten an Sulfonamid-Natriumsalze nach der Methode von Petersen [3] rasch bei 0–5 °C, der Ringschluß zu III aber erst ab 50 °C eintritt, kann man hier die Zwischenprodukte (N-Chlormethansulfonyl-harnstoffe) isolieren.

Tabelle 2. 5-substituierte 1,3,4-Oxathiazolin-3-dioxyde

Nr.	R	Fp [°C]
IIIa	NHC_6H_5	152–153 (Zers.)
b	C_6H_5	162–163
c	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{o})\text{CH}_3$	130–132
d	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{p})\text{Cl}$	132–134
e	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{p})\text{NO}_2$	227–230
f		295–310 (Zers.)

In 5-Stellung acylierte 1,3,4-Oxathiazoline, z. B. IIIb–IIIe, stellten wir sehr einfach direkt aus I und aromatischen Säurechloriden in Pyridin her. Auch heterocyclische Carbonsäurechloride lassen sich leicht mit I analog umsetzen (z. B. zu IIIIf), während durch aliphatische Carbonsäure-Derivate acylierte Chlormethansulfonamide weniger glatt cyclisiert werden.

Die neuen Ringverbindungen zeigen gegenüber nucleophilen Reagentien interessante Reaktionen, die besonders bei III hervortreten.

Eingegangen am 3. September 1962 [Z 340]

[1] Die Versuchsergebnisse sind in verschiedenen Patentanmeldungen niedergelegt.

[2] R. Gompper, Angew. Chem. 74, 753 [1962].

[3] S. Petersen, Chem. Ber. 83, 551 (1950).

Synthese von 3-Hydroxy-dehydrochinolizinium-bromid

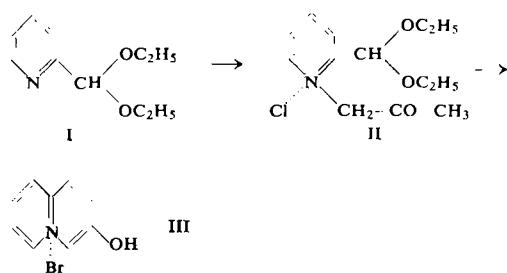
Von Dr. E. Schraufstätter

Pharmazeutisch-Wissenschaftliche Abteilung
der Farbenfabriken Bayer A.-G., Werk Elberfeld

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

Im Rahmen von Untersuchungen über Cholinesterase-Hemmstoffe haben wir eine sehr einfache und in guten Ausbeuten verlaufende Synthese eines Dehydrochinolizinium-Derivates gefunden. Pyridin-2-aldehyd-diäthylacetal (I) wird

mit Chloraceton zu II (Fp 148 °C, aus Aceton umkrist.) umgesetzt und wird dann durch Kochen mit Bromwasserstoff-säure zum 3-Hydroxy-dehydrochinolizinium-bromid (III, Fp 251 °C unter Zers., aus Alkohol umkrist.) cyclisiert.



Den UV- und IR-Spektren [1] nach liegt III ausschließlich in der Hydroxyform vor. Das UV-Spektrum (Maxima bei 340 m μ (log ϵ = 3,92); 330 m μ (log ϵ = 3,90), 246 m μ (log ϵ = 4,37); 227 m μ (log ϵ = 4,39) ist dem des Dehydrochinoliziniumjodids ähnlich.

Die direkte Umsetzung von Pyridin-2-aldehyd mit Chlor- oder Bromaceton gelang nicht.

Eingegangen am 3. September 1962 [Z 341]

[1] Für Aufnahme und Auswertung der Spektren danke ich Dr. W. Geiger.

Neue Derivate des 4-Phenyl-4-hydroxy-piperidins [1]

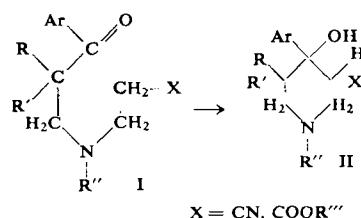
Von Dr. H. Henecka, Dr. G. Aichinger und Dr. W. Schubert

Farbenfabriken Bayer A.-G., Wuppertal-Elberfeld

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

Wie bekannt ist, können die Hydrochloride des Bis-(β -benzoyläthyl)-methylamins und ähnlicher symmetrischer Bis-Mannichbasen mit wäßriger Natronlauge zu 3-Benzoyl-4-phenyl-4-hydroxypiperidinen ringgeschlossen werden [2].

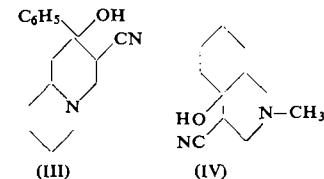
Auf der Suche nach Derivaten des 4-Phenyl-4-hydroxy-piperidins mit einer Carboxylfunktion in 3-Stellung haben wir nun Mannichbasen der allgemeinen Konstitution (I) aufgebaut, die zwar nicht in wäßrigem Medium, wohl aber in inerten Lösungsmitteln mit stark alkalischen Kondensationsmitteln, z. B. in absolutem Äther oder Tetrahydrofuran mit Natriumamid oder Natriumhydrid, zu den gewünschten 4-Phenyl-4-hydroxy-piperidinen (II) cyclisiert werden konnten.



Bei der Darstellung der Mannichbasen (I) fanden als CH-acide Komponente Ketone Ar-CO-CHR' (z. B. im Phenylkern substituierte oder unsubstituierte Acetophenone, Propiophenon und Isobutyrophenon, außerdem Tetralon-(I) und 2-Methyl-tetralon-(I) (R mit Ar verknüpft)), als Aldehydkomponente Formaldehyd und als Aminkomponente R''HN-CH₂CH₂X am Stickstoff unsubstituierte bzw. N-

alkyl- und N-alkyl-substituierte β -Aminonitrile (X = CN) und β -Aminocarbonsäureester (X = COOR'') Verwendung. Im Fall X = COOR''' muß mindestens einer der Substituenten R und R' eine Alkylgruppe sein, da sich sonst nicht 4-Piperidole, sondern unter innermolekularer Esterkondensation 3-Aroyl-piperidone-(4) bilden [3].

Die Ringschlußreaktion ist keineswegs auf Verbindungen beschränkt, die genau der Formel (I) entsprechen. Durch Addition von Acrylnitril an α -Phenacylpiridin und anschließende Cyclisierung haben wir z. B. (III), ausgehend von Cyclohexanon, Formaldehyd und β -Methylamino-propionitril (IV) darstellen können.



Eingegangen am 5. September 1962 [Z 339]

[1] DBP-Anmeldungen F. 33529 IVb/12p 28. 3. 61 und F. 34678 IVd/12p 11. 8. 61.

[2] C. Mannich u. G. Heilner, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 356 (1922); J. T. Plati u. W. Wenner, J. org. Chemistry 14, 543 (1949); J. T. Plati, R. A. Schmidt u. W. Wenner, J. org. Chemistry 14, 873 (1949).

[3] E. van Heyninger, J. Amer. chem. Soc. 80, 156 (1958).

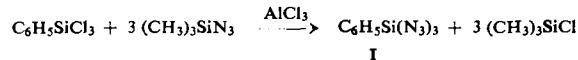
Silyltriazide

Von Dr. W. Sundermeyer

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

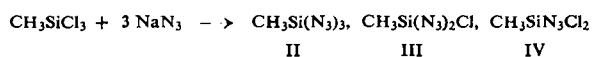
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Phenyltriazidosilan (I) konnte quantitativ durch Umsetzung von Phenyltrichlorsilan mit Trimethylazidosilan erhalten werden.



I ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die bei 62,5–63,5 °C/0,01 Torr ohne Zersetzung siedet.

Nach einer kürzlich beschriebenen Methode [1] wurde auch Methyltrichlorsilan mit Natriumazid umgesetzt.



Entgegen allen bisherigen Erfahrungen wurden auch die partiell pseudohalogen-substituierten Verbindungen erhalten. Methylazido-dichlorsilan (IV) wurde in Substanz isoliert ($K_p = 100,5$ °C; Molgewichtsbestimmung, Analyse). II und III konnten in dem bis 200 °C ausdestillierten Sumpf durch Aufnahme des Massenspektrums nachgewiesen werden. Beim Versuch, II und III durch Destillation zu trennen (III, K_p ca. 70 °C/20 Torr) kam es zu einer brisanten Explosion, die auf die Anreicherung von II zurückzuführen sein dürfte. Die unerwartete Beständigkeit der Silylazide findet hier ihre Grenze. Vor der Isolierung von II und III unter Normalbedingungen muß daher gewarnt werden.

Eingegangen am 10. September 1962 [Z 345]

[1] W. Sundermeyer, Angew. Chem. 74, 717 (1962).