

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.

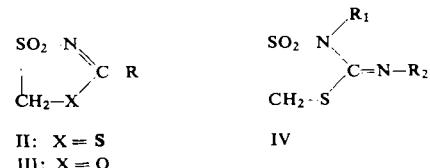


Tabelle 1. 5-substituierte 1,3,4-Dithiazolin-3-dioxyde

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