

Die Reaktion des Benzotriazinons mit Isocyanaten

Von Dr. H. Herlinger

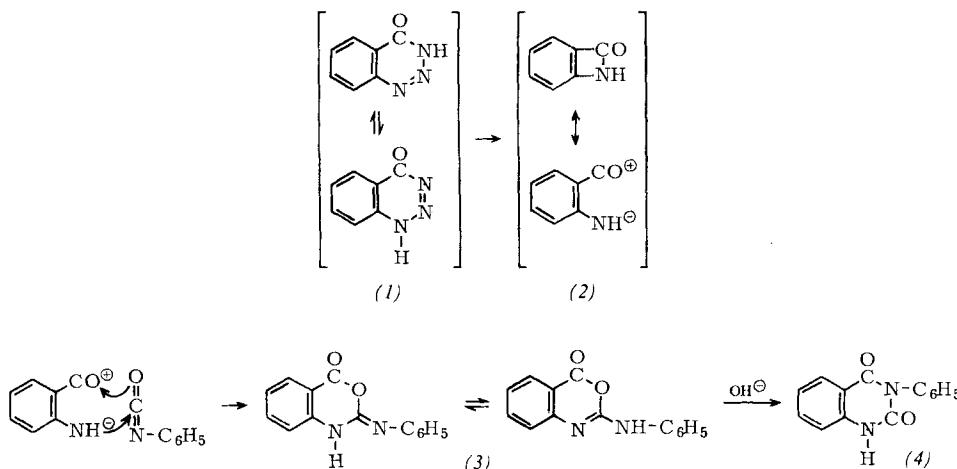
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Der thermische Zerfall des Benzotriazinons (1) liefert im ersten Reaktionsschritt das unbeständige Lactam der Anthranilsäure (2). Diese Verbindung ist ein starkes Acylierungsmittel. Wenn Benzotriazinon und Phenylisocyanat gemeinsam erhitzt werden, so reagieren sie bei 140–160 °C sofort unter Cycloaddition zu den Tautomeren 2-Phenylimino-

bei ihrer Mischtrimerisierung ein Gemisch der Triazine (1)–(4) zu erwarten.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Mischung von Trichloracetetonitril und Chlorcyan im Molverhältnis 2:1 bei –25 °C entsteht jedoch in 90-proz. Ausbeute das 2,4-Bis-trichlormethyl-6-chlor-s-triazin (3) neben wenig (4). (3) und (4) können durch Destillation getrennt werden [(3), $K_p = 164\text{--}168\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$; $F_p = 55\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}$; (4): $K_p = 176\text{--}178\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$; $F_p = 96\text{ }^{\circ}\text{C}$]. Beim Molverhältnis 1:2 erhält man größere Mengen von (1) neben 2-Trichlormethyl-4,6-dichlor-s-triazin (2). Eine Trennung der Reaktionsprodukte ist durch Destillation oder durch Umkristallisieren aus Petroläther möglich [(1): $K_p = 198\text{ }^{\circ}\text{C}$; $F_p = 146\text{ }^{\circ}\text{C}$; (2): $K_p = 142\text{ bis }146\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ Torr}$; $F_p = 115\text{--}116\text{ }^{\circ}\text{C}$]. Beim Molverhältnis 1:1,6 bilden sich (2) und (3) in 51- bzw. 33-proz. Ausbeute.



benz-3,1-oxazin-4-on und 2-Anilino-benz-3,1-oxazin-4-on, (3), $F_p = 191\text{ }^{\circ}\text{C}$, in 80-proz. Ausbeute.

Die Struktur der Tautomeren konnte durch Umlagerung in wäßrig-alkoholischer Natronlauge zum 3-Phenyl-chinazolin-2,4-dion (4) bewiesen werden. Schmelzpunkt und Infrarotspektrum von (3) stimmen mit den Daten eines aus N-Phenyl-N'-(2-carboxyphenyl)-thioharnstoff mit Quecksilberoxyd [11] hergestellten Präparates überein. – Benzotriazinon liefert mit m-Chlorphenylisocyanat unter den gleichen Bedingungen wie mit Phenylisocyanat das 2-m-Chloranilino-benz-3,1-oxazin-4-on; $F_p = 214\text{ }^{\circ}\text{C}$, Ausbeute 82 %. Bei der Reaktion mit Methylisocyanat lagert sich das primäre Cycloadditionsprodukt sofort zum 3-Methyl-chinazolin-2,4-dion um.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 686]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] G. Doleschall u. K. Lempert, Tetrahedron Letters 1963, 1195.

Synthese von Halogenalkyl-dichlor- und Bis-(halogenalkyl)-chlor-s-triazinen

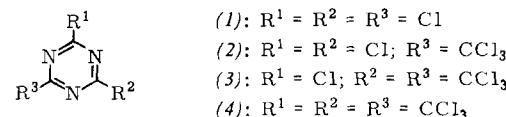
Von Dr. H. Herlinger

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Mischtrimerisierung des Trichloracetetonitrils mit aliphatischen oder aromatischen Nitrilen (Molverhältnis 2:1) führt in hohen Ausbeuten zu Triazin-Derivaten [1]. Es war aber bisher nicht möglich, Trichloracetetonitril mit Chlorcyan im Verhältnis 1:2 oder 2:1 in brauchbaren Ausbeuten zu den Triazinen (2) und (3) umzusetzen [2]. – Da die Trimerisierung des Chlorcyans und des Trichloracetetonitrils Cyanurchlorid (1) bzw. Tris-trichlormethyltriazin (4) ergibt, war

Zur quantitativen Bestimmung der Triazine (1)–(4) in den Reaktionsgemischen eignen sich die Infrarotspektren. Die Löslichkeit in Petroläther nimmt von (1) nach (4) zu. Wie beim Cyanurchlorid können die Chloratome von (2) und (3)



selektiv mit nucleophilen Agentien wie aliphatischen und aromatischen Aminen, Alkoholen, Phenolen und Mercaptoanen ausgetauscht werden. – Zur Mischtrimerisierung mit Chlorcyan eignen sich auch andere α,α -Dihalogennitrite, z. B. α,α,β -Trichlorpropionitrit [3].

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 687]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] DRP. 682391 (17. Dez. 1937), IG.-Farben, Erf.: K. Dachauer; Chem. Zbl. 1939, II, 4355.

[2] Ch. J. Grundmann, G. Weise u. S. Seide, Liebigs Ann. Chem. 577, 77 (1952).

[3] Belg. Pat. 611822 (21. Dez. 1961), Farbenfabriken Bayer, Erf.: H. Herlinger, O. Bayer u. U. Unterstenhöfer.

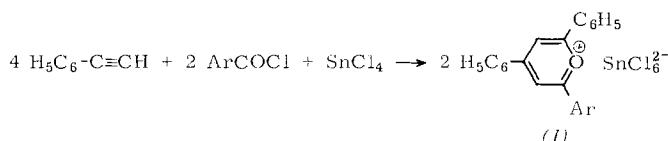
Neue Synthese von Pyryliumsalzen

Von Dr. Richard Schmidt

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Phenylacetylen mit aromatischen Säurechloriden in Gegenwart von Lewis-Säuren konnten in guter Ausbeute Pyryliumsalze (1) erhalten werden. Die Reaktion zu (1) wird am besten in überschüssigem Säurechlorid



als Reaktionspartner und Verdünnungsmittel bei -5 bis $+15^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die dargestellten Pyryliumsalze zeigen Tabelle 1.

Tabelle 1. Eigenschaften der Pyryliumsalze (1).

Ar	Hexachlorostannat		Perchlorat		
	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]	Fp [°C]	λ_{\max} [μm]	$\log \epsilon_{\max}$
(1a) Phenyl	290–298	73	287–290 (288–290 [1])	360 408 [2]	
(1b) o-Chlorphenyl	294–298	72	209	314	3,90
(1c) p-Chlorphenyl	290–294	81	200–202	320	3,98
(1d) p-Tolyl	273–277	55	230–232 (224 [3])	325 415	4,09 2,89

Als Lewis-Säure hat sich vor allem SnCl_4 bewährt. Die Hexachlorostannate konnten in Dimethylformamid/Wasser mit Perchlorsäure in die Perchlorate überführt werden.

Die Pyryliumsalze sind gelb und fluoreszieren in Lösung stark. Die UV-Absorptionspektren wurden in Methanol aufgenommen. Durch Vergleich von (1a) mit authentischem 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat [1] und durch Umwandlung von (1a) in 2,4,6-Triphenylpyridin [4] konnte der Reaktionsverlauf geklärt werden.

Eingegangen am 18. März 1964 [Z 711]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] C. G. LeFèvre u. R. J. W. LeFèvre, J. chem. Soc. (London) 1932, 2894.
- [2] R. Wizinger, S. Losinger u. P. Ulrich, Helv. chim. Acta 39, 5 (1956).
- [3] K. Dimroth, G. Neubauer, H. Möllenkamp u. G. Oosterloo, Chem. Ber. 90, 1668 (1957).
- [4] W. Dilthey, J. prakt. Chem. (2) 94, 53 (1916).

Diastereomere Secalonsäuren [1]

Von Prof. Dr. B. Franck [*] und
Dipl.-Chem. E. M. Gottschalk

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Secalonsäure, der hellgelbe Hauptfarbstoff des Mutterkorns (*Claviceps purpurea*), wurde zuerst von Kraft [2] isoliert und seitdem von verschiedenen Arbeitskreisen untersucht [1, 3–6]. Wir fanden, daß die kristallisierte Secalonsäure zahlreicher Mutterkornarten aus einem Gemisch zweier Diastereomeren besteht. So ließ sich die Secalonsäure aus deutschem und österreichischem kultiviertem Mutterkorn sowie aus spanischem Wildmutterkorn chromatographisch in Secalonsäure A ($R_F = 0,42$) und Secalonsäure B ($R_F = 0,64$) trennen [7, 8].

Tabelle 1. Eigenschaften der diastereomeren Secalonsäuren A und B $C_{32}H_{30}O_{14}$ ($M = 638,6$).

	A	B
Fp [°C] (aus CHCl_3)	246–247 (Zers.)	254–256 (Zers.)
$[\alpha]_D^{20}$ (CHCl_3)	-76°	$+196^\circ$
$[\alpha]_D^{20}$ (Pyrin)	-177°	$+194^\circ$
R_F -Wert [7]	0,42	0,64

trennen [7, 8]. Secalonsäure aus einem farbstoffreichen kanadischen Wildmutterkorn enthielt dagegen nur die langsamer wandernde Komponente A. Die Secalonsäuren A und B zeigen im Massenspektrum gleiche Molekül-Ionen (bei $M =$

638) und gleiche Fragmentierung. Sie stimmen auch nach Summenformel, UV-Spektrum, funktionellen Gruppen und Verhalten beim Abbau mit Alkali überein und unterscheiden sich im Schmelzpunkt, R_F - und $[\alpha]_D^{20}$ -Wert (vgl. Tab. 1). Hier nach handelt es sich um Diastereomere.

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 709]

[*] Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Kiel.

[1] Mutterkorn-Farbstoffe, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: B. Franck u. G. Baumann, Chem. Ber. 96, 3209 (1963).

[2] F. Kraft, Arch. Pharmaz. 244, 336 (1906).

[3] A. Stoll, J. Renz u. A. Brack, Helv. chim. Acta 35, 2022 (1952).

[4] B. Franck, Planta med. 8, 420 (1960).

[5] B. Franck, O. W. Thiele u. T. Reschke, Chem. Ber. 95, 1328 (1962).

[6] J. W. Apsimon, A. J. Corran, N. G. Creasey, W. Marlow, W. B. Whalley u. K. Y. Sim, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 313.

[7] Dünnschicht- und Säulenchromatographie mit einem Chloroform/Methylpropylketon-Gemisch = 9:1, an Kieselgel G (E. Merck, Darmstadt), das mit 6,3% Oxalsäure imprägniert ist.

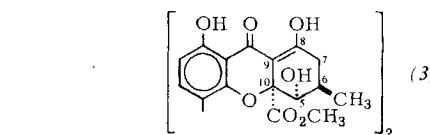
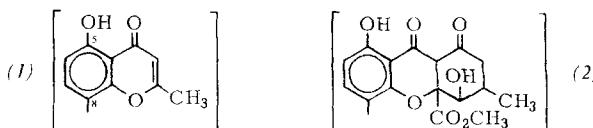
[8] Die von A. Stoll u.a. [3] aus schweizerischem Mutterkorn isolierte und kürzlich strukturell untersuchte [6] Chrysogen-säure erwies sich, wie schon ihr niedriger Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = 3^\circ$) in Pyridin zeigt [3], als ein Gemisch der Secalonsäuren A und B.

Struktur der Secalonsäuren A und B [1]

Von Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. E. M. Gottschalk,
cand. chem. U. Ohnsorge und Dipl.-Chem. G. Baumann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen und
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel

Die diastereomeren Secalonsäuren A und B [1] sind, wie wir durch Abbau [1, 2], Spektren [1–3] und Synthese von (1) [3] zeigen konnten, symmetrische Abkömmlinge des als Naturstoff-Grundgerüst neuartigen 5,5'-Dihydroxy-8,8'-bichromonyls (1). Sie enthalten zusätzlich vier Hydroxygruppen



Die Ringe werden (von links nach rechts) als A, B und C bezeichnet.

sowie je zwei C-Methyl- und Methoxycarbonyl-Gruppen [2]. Für diese Substituenten wurde von Whalley u.a. [4] kürzlich die in Formel (2) gegebene Anordnung mitgeteilt. Unabhängig konnten wir diese Struktur des Ringes C an unseren reinen, diastereomeren Secalonsäuren A und B massenspektrometrisch (Abspaltung von Ring C als Kresotinsäure-methylester) und durch Ozon-Abbau (zu α -Hydroxy- β -methylglutarsäure und Methylbernsteinsäure) bestätigen. Jedoch ist das β -Dicarbonyl-System in den Secalonsäuren zur vinylogen Carbonsäure (3) enolisiert [5].

Die relative und absolute Konfiguration der drei Asymmetriezentren C-10, C-5 und C-6 der Secalonsäure A ließ sich entsprechend Formel (3) folgendermaßen festlegen: Die beim Ozon-Abbau von Secalonsäure A entstandene Methylbernsteinsäure ist rechtsdrehend und hat die R-Konfiguration. Daraus folgt für das Asymmetriezentrum C-6 dieser