

Die Reaktion des Benzotriazinons mit Isocyanaten

Von Dr. H. Herlinger

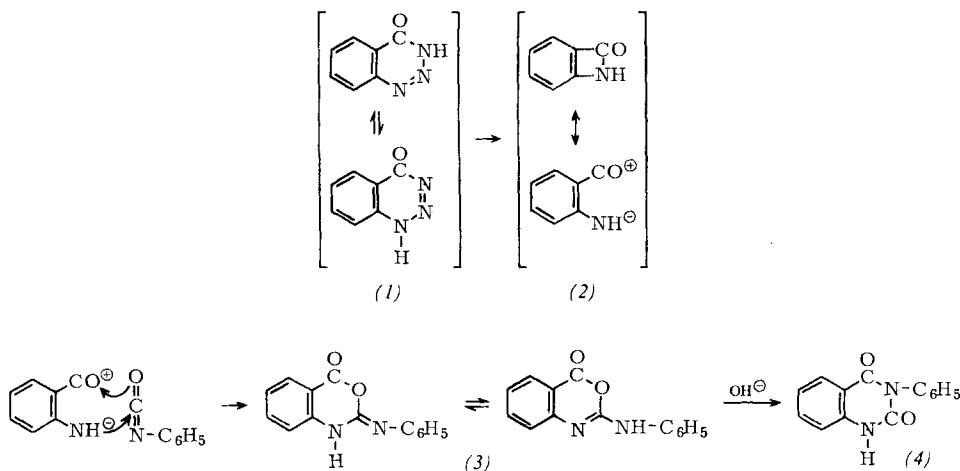
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

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 Trichloracetonitril 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

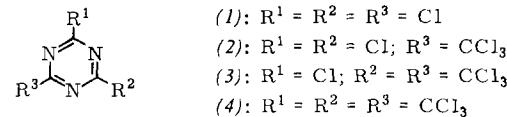
Von Dr. H. Herlinger

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Professor H. Bredereck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Mischtrimerisierung des Trichloracetonitrils mit aliphatischen oder aromatischen Nitrilen (Molverhältnis 2:1) führt in hohen Ausbeuten zu Triazin-Derivaten [1]. Es war aber bisher nicht möglich, Trichloracetonitril 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 Trichloracetonitrils 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 Mercaptanen ausgetauscht werden. – Zur Mischtrimerisierung mit Chlorcyan eignen sich auch andere α,α -Dihalogennitrite, z. B. α,α,β -Trichlorpropionitril [3].

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

[1] DRP. 682 391 (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. 611 822 (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