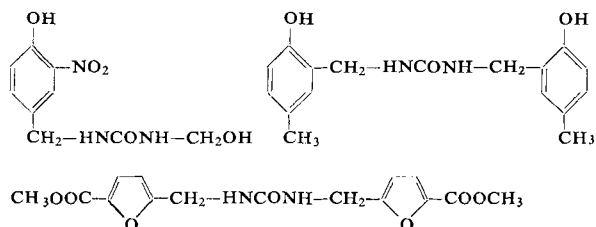


dungen des Harnstoffes und Thioharnstoffes ergeben im allgemeinen Kondensationen an beiden Methylolgruppen; es sind aber auch einseitige Kondensationen beschrieben worden.

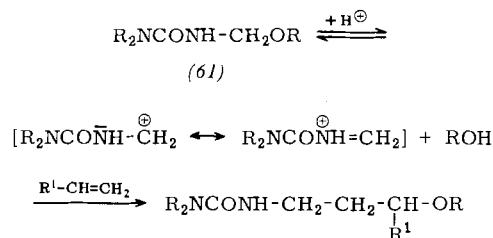


Zweifellos gehören die Aldehyde, Ketone und Aromaten zu den wichtigsten CH-aciden Verbindungen bei Aminoplastkondensationen. Aminoplastkondensationen können aber auch mit vielen anderen CH-aciden Verbindungen durchgeführt werden, beispielsweise mit Malonsäure, Malonsäure-Derivaten, Cyanwasserstoff und α -Cyancarbonsäuren. Auf diese Reaktionen kann hier nicht näher eingegangen werden.

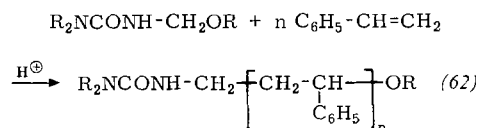
4. α -Ureidoalkylierungen von Olefinen [16]

Neuerdings sind auch Verbindungen mit geeignet polarisierten oder polarisierbaren Doppelbindungen der α -Ureidoalkylierung zugänglich. Die direkte α -Ureidoalkylierung der Olefine muß wegen ihres schwach nucleophilen Charakters in saurer Lösung vorgenommen werden. Geeignete Olefinkomponenten sind z. B. Styrol, Isobutylen und Isopren. Als α -Ureidoalkylierungsmittel

können die leicht zugänglichen α -Alkylolverbindungen des Harnstoffes (61) und anderer NH-gruppenhaltiger Verbindungen eingesetzt werden. α -Alkyloläther sind in vielen Fällen wegen günstigerer Löslichkeitsverhältnisse den α -Alkylolverbindungen vorzuziehen.



Durch Verwendung von überschüssigem Olefin kann auf diese Weise eine kationische Telomerisation ausgelöst werden, die beispielsweise zur Bildung einer homologen Reihe von α,ω -Ureidoalkyläthern (62) führen kann.



In einigen Fällen wurden bei der Umsetzung von Methoxymethylharnstoff mit Olefinen Cyclisierungen zu Hexahydropyrimidonen [16] beobachtet. Über α -Ureidoalkylierungen von Olefinen werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Eingegangen am 12. Juni 1964 [A 406]

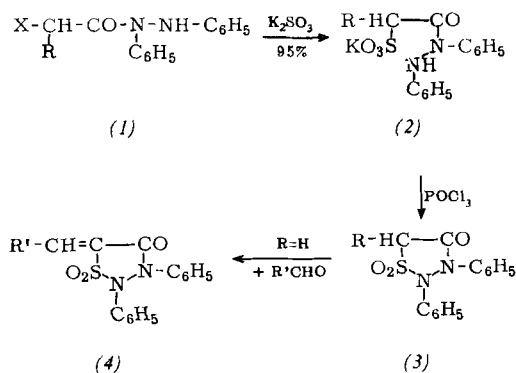
ZUSCHRIFTEN

Synthese von 2,3-Diphenyl-1.1.4-trioxo-1.2.3-thiadiazolidinen

Von Prof. Dr. A. Mustafa, Dr. M. Kira und H. Hanna

National Research Centre, Dokki, und Faculty of Science, Cairo University, Giza (V.A.R.)

Bei dreistündigem Kochen von N-Chloracetyl-hydrazobenzol (1), $R = H$, $X = Cl$, [1] mit Kaliumsulfid in Äthanol: $H_2O = 2:1$ unter Rückfluß erhält man mit 95 % Ausbeute das Kaliumsalz (2), $R = H$, farblose Kristalle, $Fp = 245^\circ C$, aus wäßrigem Äthanol. Phosphoroxychlorid cyclisiert diese Verbindung mit etwa 50 % Ausbeute zu (3), $R = H$, $Fp = 150^\circ C$ [2].



Ähnlich erhält man aus N- α -Brombutyryl-hydrazobenzol (1), $R = C_2H_5$, $X = Br$ [3], 5-Äthyl-2,3-diphenyl-1.1.4-trioxo-1.2.3-thiadiazolidin (3), $R = C_2H_5$, $Fp = 109^\circ C$.

5-Aralkyl-Derivate von (3) lassen sich mit nahezu quantitativer Ausbeute durch katalytische Hydrierung (10-proz. Pd-Kohle; in Dioxan bei Raumtemperatur; 10 Std.) der aus Aldehyden und (3), $R = H$, leicht zugänglichen gelben 5-Aryliden-Verbindungen (4) gewinnen. Dargestellt wurden:

(4), $R' = C_6H_5$,	$Fp = 176^\circ C$
(4), $R' = p-CH_3OC_6H_4-$,	Zers. $\approx 290^\circ C$
(4), $R' = 2-Furyl$,	$Fp = 183^\circ C$
(4), $R' = o-HOC_6H_4-$,	$Fp = 230^\circ C$
(4), $R' = C_6H_5-CH=CH-$,	$Fp = 197^\circ C$
(3), $R = C_6H_5-CH_2-$,	$Fp = 181^\circ C$
(3), $R = p-CH_3OC_6H_4-CH_2-$,	Zers. $\approx 290^\circ C$
(3), $R = 2-Furfuryl$,	$Fp = 116^\circ C$

Die Verbindungen (3), $R = H$ oder Alkyl, wirken entzündungshemmend. Hydrazine oder Amine öffnen den heterocyclischen Ring nicht, wogegen Alkalihydroxyd ihn spaltet und dabei Hydrazobenzol freisetzt. Auch der Versuch, (3) mit Alkylhalogenid und NaOH zu alkylieren, führte nur zu Hydrazobenzol.

Eingegangen am 9. September 1964 [Z 822]

[1] St. Goldschmidt, Liebigs Ann. Chem. 437, 213 (1924).

[2] Über die Synthese von (3), $R = H$, aus Hydrazobenzol und Sulfoessigsäure-dichlorid berichteten kürzlich ohne Angabe einer Ausbeute R. Doson u. V. Papesch, US.-Pat. 3037027; Chem. Abstr. 57, 12502 (1962).

[3] A. Michaelis u. F. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 252, 308 (1889).