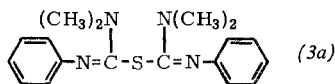
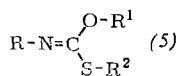
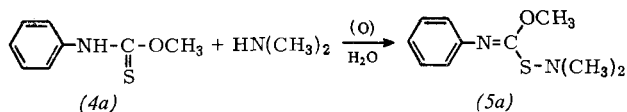


R ¹	R ²	Reaktion in	Ausb. [%]	Aussehen, Fp [°C]
Methyl	Methyl	DMF/H ₂ O	90	hellgelbes, nicht-dist. Öl
	—CH ₂ —CH ₂ —	DMF/H ₂ O	29	hellgelbe Krist., 114

Einwirkung von Säuren auf (2a) gibt unter Schwefel- und Aminabspaltung das Sulfid (3a).



Thiourethane, z. B. (4a), werden zu S-Amino-isothiourethanen (5), z. B. (5a), oxidiert.



R	R ¹	R ²	Reaktion in	Ausb. [%]	Aussehen, Fp [°C]
Phenyl	Äthyl	Dimethyl-amino	CH ₃ OH/H ₂ O	75	farbl. Krist., 48
Phenyl	Isopropyl	Dimethyl-amino	CH ₃ OH/H ₂ O	76	farbl. Krist., 53
p-Chlor-phenyl	Methyl	Dimethyl-amino	CH ₃ OH/H ₂ O	90	gelbe, nicht-dist. Flüss.
p-Nitro-phenyl	Methyl	Morpho-lino	DMF/H ₂ O	33	hellgelbe Krist., 115—116
Cyclo-hexyl	Methyl	Cyclo-hexylamino	CH ₃ OH/H ₂ O	54	gelbes, nicht-dist. Öl

Die Umsetzungen werden in wäßriger Suspension oder in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln durchgeführt.

Nur die Verbindungen mit kurzketigen Aminresten sind im Hochvakuum unzersetzt destillierbar.

Ein Teil der Verbindungen besitzt herbizide Eigenschaften.

Beispiele:

N,N-Dimethyl-S-dimethylamino-N'-phenyl-isothiourastoff 180 g (1 Mol) N,N-Dimethyl-N'-phenyl-thiourastoff werden in 500 ml 40% wäßriger Dimethylaminlösung suspendiert und innerhalb einer Stunde unter Rühren 650 ml einer 12% Natriumhypochloritlösung zugetropft. Durch Kühlung hält man die Temperatur zwischen 30 und 35 °C. Man rührt drei Stunden bei dieser Temperatur und trennt anschließend das ausgeschiedene Öl ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat destilliert man im Hochvakuum. Man erhält 190 g (= 81%) hellgelbes Öl vom Kp = 88–90 °C/0,015 Torr.

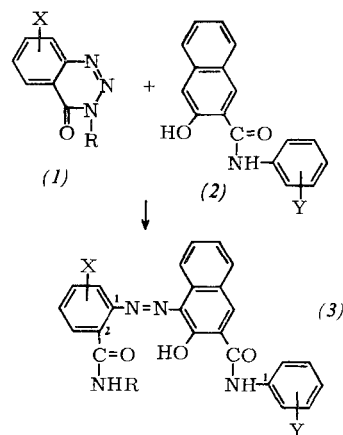
S-Dimethylamino-O-methyl-N-phenyl-isothiourethan

200 g (1,2 Mol) O-Methyl-N-phenyl-thiourethan werden in 500 ml Wasser zusammen mit 300 ml einer 40% wäßrigen Dimethylaminlösung suspendiert und wie im Beispiel 1 beschrieben oxidiert. Das entstehende Öl wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 206 g (= 82%) einer hellgelben Flüssigkeit vom Kp = 94–95 °C/0,12 Torr.

Eingegangen am 3. März 1966 [Z 180]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Bei der Diazotierung von Anthranilsäureamiden mit nicht vollständig substituierter Amidgruppe entstehen Benzo-1,2,3-triazin-4-one (1) [1], die sich in wäßrigem Medium mit Kupplungskomponenten nicht zu Azofarbstoffen verbinden. Man kann jedoch eine Aufspaltung des Triazinonringes und die Kupplung zu Azofarbstoffen erzwingen, wenn man (1) mit 2-Hydroxynaphthalin-3-carbonsäureamiden (2) oder Acetessigsäureamiden in polaren organischen Lösungsmitteln (z. B. 1,2-Dichlorbenzol, Nitrobenzol) auf 100–150 °C erhitzt. Die anfangs klare, farblose Lösung wird in kurzer Zeit farbig, und in der Regel kristallisiert der Farbstoff (3) schon während des Erhitzens aus.



R	X	Y	(3), Fp [°C]
—H	—H	2-CH ₃	287—289 (Zers.)
—C ₆ H ₅	—H	2-OCH ₃	257—258 (Zers.)
—C ₆ H ₃ -o-CH ₃ , p-NHAc	—H	2,4-(OCH ₃) ₂ , 5-Cl	242—244 (Zers.)
—C ₆ H ₃ -o-CH ₃ , p-Cl	—H	2-CH ₃	294—296
—C ₆ H ₅	5-CONH—C ₆ H ₅	2-OCH ₃	271—274 (Zers.)
—C ₆ H ₅	5-Cl	2-OCH ₃	266—268 (Zers.)
—C ₆ H ₅	4,6-Cl ₂	4-Cl	245—247 (Zers.)
—C ₆ H ₄ -o-CH ₃	5,6-CO—C ₆ H ₄ -o-CO—	2-OCH ₃	310—312

Präparativ interessant ist diese Reaktion zur Darstellung von Azofarbstoffen mit einer nicht vollständig substituierten Carbonamidgruppe in Nachbarstellung zur Azogruppe, weil solche Farbstoffe auf dem Wege einer normalen Diazotierung und Kupplung nicht zugänglich sind.

Die Strukturen der Produkte wurden durch Abbaureaktionen bewiesen.

Eingegangen am 13. Mai 1966 [Z 238]

[1] A. Weddige u. H. Finger, J. prakt. Chem. [2] 35, 262 (1887).

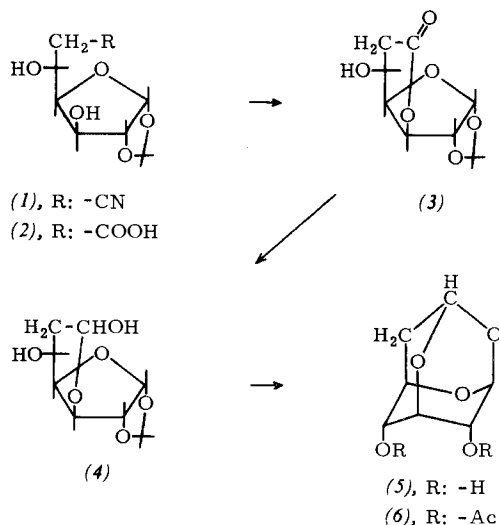
Synthese von 6-Desoxy-D-gluco-dialdoheptose und Ringschluß zum 8(a), 10(a)-Dihydroxy-2,4,6-trioxa-adamantan

Von Dr. W. Meyer zu Reckendorf

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

Die Auffindung eines Dioxa-adamantan-Systems im Tetrodoxin [1] veranlaßte uns, die Cyclisierung einer entsprechend substituierten, von einem Naturstoff abgeleiteten Polyhydroxy-Verbindung zu untersuchen. Der Pyranosering der β-D-Glucose trägt in der 1C-Konformation die Hydroxygruppen am C¹ und C³ und das C⁶ in axialer Stellung, so daß ein Ringschluß nach Einfügung eines Brückenkopfatoms möglich sein müßte.

Das bereits bekannte Nitril (1)^[2] diene als Ausgangsmaterial. Es ergibt bei alkalischer Verseifung (0,5 N NaOH, 1 Std., 100 °C) die Säure (2), als Ammoniumsalz isoliert, die mit einem Linde-Molekularsieb 3A in siedendem Toluol zu (3) lactonisiert wurde [Ausbeute (1) → (3): 49%; Fp von (3): 111–113 °C; $\lambda_{CO} = 5,85$ und $5,9 \mu$]. Reduktion von (3)



mit Diisobutyl-aluminiumhydrid^[3] in Tetrahydrofuran/Toluol (1:2 v/v) ergab das Halbacetal (4) [Ausbeute: 72%; Fp = 157–158 °C; $[\alpha]_D^{20} = +62,6^\circ$ ($c = 1,0$ in H_2O), keine CO-Absorption]^[4]. Vorsichtige Hydrolyse mit Amberlite IR 120 (H^+ -Form) in Wasser ergab neben der in bisher unbekannter Ringgröße vorliegenden 6-Desoxy-D-glucodialdoheptose [hygroskopisches Pulver; $[\alpha]_D^{20} = +49,0 \rightarrow +34,0$ ($c = 1,0$ in H_2O)] das mit Äther extrahierbare 8(a),10(a)-Dihydroxy-2,4,6-trioxa-adamantan (5)^[*] [Ausb. 50%, Fp = 247–248 °C (geringfügige Sublimation); $[\alpha]_D^{20} = +4,1^\circ$ ($c = 1,0$ in H_2O)] nach chromatographischer Reinigung^[5]; NMR-Spektrum (ppm; in D_2O gegen Tetramethylsilan als äußeren Standard): $>CH_2$: 2,23 (Quartett);

4 -O-CH- zwischen 4,02 und 4,52; 2 OH: 4,68; 2 $\begin{smallmatrix} -O \\ | \\ CH \end{smallmatrix}$: 5,26 (Multipllett)]. Die Verbindung (5) wird durch Perjodat nicht gespalten. Diacetyl-Derivat (6): Fp = 99–100 °C; $[\alpha]_D^{20} = -29,2^\circ$ ($c = 1,0$ in $CHCl_3$).

Eingegangen am 4. Mai 1966 [Z 223]

[1] R. B. Woodward, Pure appl. Chem. 9, 49 (1964); K. Tsuda, S. Ikuma, M. Kawamura, R. Tachikawa, K. Sakai, C. Tamura u. O. Amakasu, Chem. pharmac. Bull. 12, 1357 (1964); T. Goto, Y. Kishi, S. Takahashi u. Y. Hirata, Tetrahedron 21, 2059 (1965).

[2] R. Grewe u. G. Rockstroh, Chem. Ber. 86, 536 (1953).
[3] A. Wettstein u. J. Schmidlin, DAS 1190450 (8. April 1965), Ciba, Basel.

[*] „8(a), 10(a)“ gibt die axiale Stellung der OH-Gruppen an.

[4] 1,2-Isopropyliden- α -D-glucofuranuronolacton läßt sich unter diesen Bedingungen ebenfalls zum Halbacetal der 1,2-Isopropyliden- α -D-glucio-hexodialdofuranose reduzieren [Fp = 124 bis 125 °C; $[\alpha]_D^{20} = +34,8^\circ$ ($c = 1,0$ in H_2O)]. — O. Theander, Acta chem. scand. 17, 1751 (1963).

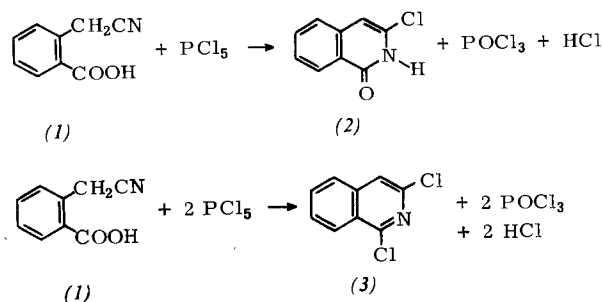
[5] Chromatographie an Al_2O_3 neutral, Akt. V, mit $CHCl_3$.

Neue Synthese von Derivaten des Isochinolins und 1,3-Benzothiazin-4-ons

Von Dr. G. Simchen

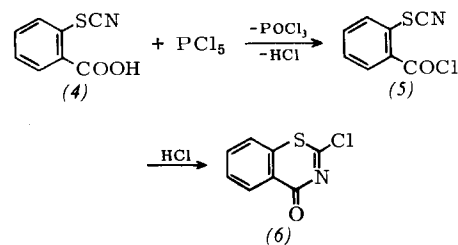
Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Setzt man o-Cyanmethylbenzoesäure (1) mit Phosphorpentachlorid um, so erhält man sofort 3-Chlor-1-hydroxyisochinolin (2). Führt man die Reaktion mit 2 Mol Phosphorpentachlorid in Phosphoroxidtrichlorid als Lösungsmittel



durch, so entsteht durch Chlorierung des intermediär gebildeten (2) 1,3-Dichlorisochinolin (3).

Um den Reaktionsablauf zu klären, setzten wir o-Thiocyanatobenzoesäure (4) mit Phosphorpentachlorid unter milden Bedingungen um. Das zunächst gebildete o-Thiocyanatobenzoylchlorid (5)^[1] cyclisiert in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 60 °C zu 2-Chlor-1,3-benzothiazin-4-on (6). Erwärmt man hingegen eine Lösung des o-Thiocyanatobenzoylchlorids in Abwesenheit von Chlorwasserstoff, so bleibt die Ringschlußreaktion aus. Daraus scheint zu folgen, daß die Cyclisierung von ω -Cyancarbonsäurechloriden auf der Acylierung intermediär gebildeter, instabiler Imidchloride beruht^[2,3].



3-Chlor-1-hydroxyisochinolin (2)^[4]

Zu 4,8 g (0,03 Mol) o-Cyanmethylbenzoesäure in 25 ml Methylenchlorid gibt man 6,8 g (0,033 Mol) PCl_5 und rührt 2–3 Std. zuerst bei 0 °C, anschließend bei Raumtemperatur. Man läßt über Nacht stehen, destilliert das Methylenchlorid ab und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um. Ausbeute: 5,0 g (94%), Fp = 218 °C.

1,3-Dichlorisochinolin (3)^[4]

42,0 g (0,20 Mol) PCl_5 werden in 80 ml $POCl_3$ gelöst und langsam mit 16,1 g (0,1 Mol) o-Cyanmethylbenzoesäure versetzt. Anschließend wird 2 Std. bei Raumtemperatur und 2 Std. die siedende Lösung gerührt. Das $POCl_3$ wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 18,5 g (94%), Fp = 120 °C.

o-Thiocyanatobenzoylchlorid (5)^[1]

7,7 g (0,043 Mol) o-Thiocyanatobenzoesäure werden in 50 ml CCl_4 aufgeschlämmt und nach Zugabe von 9,0 g (0,043 Mol) PCl_5 2 Std. bei 0 °C und 6 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Danach werden CCl_4 und das gebildete $POCl_3$ im Vakuum abdestilliert, der feste Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Petroläther gefällt. Ausbeute: 7,8 g (92%), Fp = 104–106 °C.

2-Chlor-1,3-benzothiazin-4-on (6)

0,7 g (0,0035 Mol) o-Thiocyanatobenzoylchlorid werden in 3 ml Dibutyläther gelöst und mit 3 ml einer gesättigten Lösung von HCl in Äther versetzt. Man erhitzt 4 Std. auf 60 °C. Beim Erkalten kristallisiert das Produkt aus. Ausbeute: 0,5 g (71%), Fp = 115–117 °C.

Eingegangen am 17. Februar 1966 [Z 164]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] M. Renson u. J. L. Piette, Bull. Soc. chim. belges 73, 507 (1964).

[2] E. Allenstein u. P. Quis, Chem. Ber. 97, 3162 (1964).

[3] F. Klages u. W. Grill, Liebigs Ann. Chem. 594, 21 (1955).

[4] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2354 (1886).