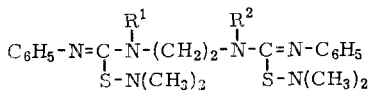
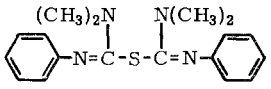


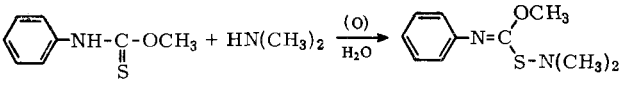
R^1	R^2	Reaktion in	Ausb. [%]	Aussehen, Fp [°C]
Methyl	Methyl	DMF/H_2O	90	hellgelbes, nicht-dest. Öl
$-CH_2-CH_2-$		DMF/H_2O	29	hellgelbe Krist., 114

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

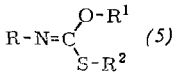


(3a)

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



(4a) *(5a)*



(5)

R	R^1	R^2	Reaktion in	Ausb. [%]	Aussehen, Fp [°C]
Phenyl	Äthyl	Dimethylamino	CH_3OH/H_2O	75	farbl. Krist., 48
Phenyl	Isopropyl	Dimethylamino	CH_3OH/H_2O	76	farbl. Krist., 53
p-Chlorphenyl	Methyl	Dimethylamino	CH_3OH/H_2O	90	gelbe, nicht-dest. Flüss.
p-Nitrophenyl	Methyl	Morpholino	DMF/H_2O	33	hellgelbe Krist., 115–116
Cyclohexyl	Methyl	Cyclohexylamino	CH_3OH/H_2O	54	gelbes, nicht-dest. Öl

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

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

Ein Teil der Verbindungen besitzt herbizide Eigenschaften.

Beispiele:

N,N-Dimethyl-S-dimethylamino-N′-phenyl-isothioharnstoff

180 g (1 Mol) N,N-Dimethyl-N′-phenyl-thioharnstoff 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.

Eine ungewöhnliche Kupplung zu Azofarbstoffen

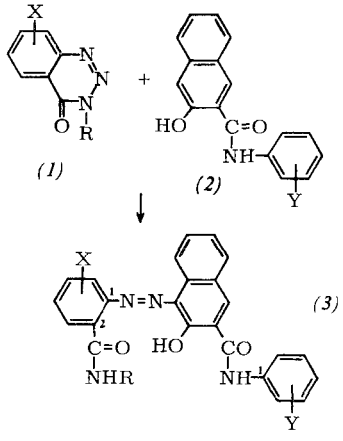
Von Dr. W. Kullick

Azo-Laboratorium, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Herrn Prof. A. Lüttringhaus zum 60. Geburtstag gewidmet

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.



(1) *(2)* *(3)*

R	X	Y	*(3)*, Fp [°C]
$-H$	$-H$	$2-CH_3$	287–289 (Zers.)
$-C_6H_5$	$-H$	$2-OCH_3$	257–258 (Zers.)
$-C_6H_3$-o-CH_3, p-NHAc	$-H$	2,4-$(OCH_3)_2$, 5-Cl	242–244 (Zers.)
$-C_6H_3$-o-CH_3, p-Cl	$-H$	$2-CH_3$	294–296
$-C_6H_5$	5-$CONH-C_6H_5$	$2-OCH_3$	271–274 (Zers.)
$-C_6H_5$	5-Cl	$2-OCH_3$	266–268 (Zers.)
$-C_6H_5$	4,6-Cl_2	4-Cl	245–247 (Zers.)
$-C_6H_4$-o-CH_3	5,6-$CO-C_6H_4$-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 Tetrodotoxin [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 C^1 und C^3 und das C^6 in axialer Stellung, so daß ein Ringschluß nach Einfügung eines Brückenkopfatoms möglich sein müßte.