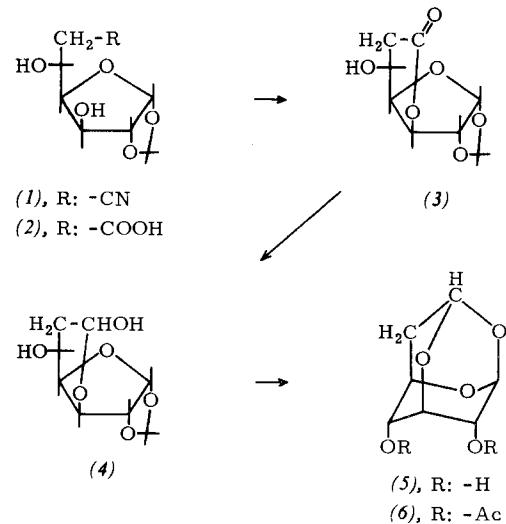


Das bereits bekannte Nitril (1)^[2] diente als Ausgangsmaterial. Es ergibt bei alkalischer Verseifung (0,5 N NaOH, 1 Std., 100 °C) die Säure (2), als Ammoniumsalz isoliert, die mit einem Linde-Molekularsieb 3A in siedendem Toluol zu (3) lactonisiert wurde [Ausbeute (1) → (3): 49 %; Fp von (3): 111–113 °C; $\lambda_{CO} = 5,85$ und 5,9 μ]. 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 H₂O), keine CO-Absorption]^[4]. Vorsichtige Hydrolyse mit Amberlite IR 120 (H⁺-Form) in Wasser ergab neben der in bisher unbekannter Ringgröße vorliegenden 6-Desoxy- α -D-glucosidialdohexitose [hygroskopisches Pulver; $[\alpha]_D^{20} = +49,0 \rightarrow +34,0$ (c = 1,0 in H₂O)] das mit Äther extrahierbare 8(a),10(a)-Dihydroxy-2,4,6-trioxa-adamantan (5)^[*1] [Ausb. 50 %, Fp = 247–248 °C (geringfügige Sublimation); $[\alpha]_D^{20} = +4,1^\circ$ (c = 1,0 in H₂O)] nach chromatographischer Reinigung^[5]; NMR-Spektrum (ppm; in D₂O gegen Tetramethylsilan als äußerer Standard): >CH₂: 2,23 (Quartett);

4–O–CH– zwischen 4,02 und 4,52; 2 OH: 4,68; 2 $\text{CH}:$
 5,26 (Multiplett)]. 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 CHCl₃).

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. Grewu 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-glucosuranuronolacton lässt sich unter diesen Bedingungen ebenfalls zum Halbacetal der 1,2-Isopropyliden- α -D-glucosidialdohexitose reduzieren [Fp = 124 bis 125 °C; $[\alpha]_D^{20} = +34,8^\circ$ (c = 1,0 in H₂O)]. – O. Theander, Acta chem. scand. 17, 1751 (1963).

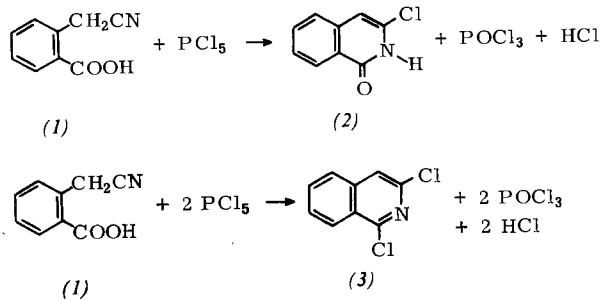
[5] Chromatographie an Al₂O₃ neutral, Akt. V, mit CHCl₃.

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

Von Dr. G. Simchen

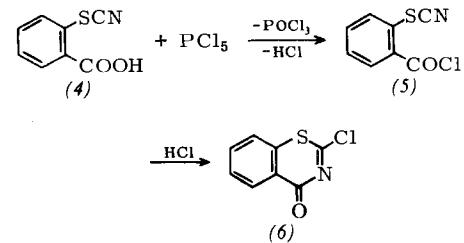
Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Setzt man o-Cyanmethylbenzoësäure (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-Thiocyanatobenzoësäure (4) mit Phosphorpentachlorid unter milden Bedingungen um. Das zunächst gebildete o-Thiocyanatobenzoylchlorid (5)^[11] 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-Cyanmethylbenzoësäure in 25 ml Methylenechlorid gibt man 6,8 g (0,033 Mol) PCl₅ und röhrt 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) PCl₅ werden in 80 ml POCl₃ gelöst und langsam mit 16,1 g (0,1 Mol) o-Cyanmethylbenzoësäure versetzt. Anschließend wird 2 Std. bei Raumtemperatur und 2 Std. die siedende Lösung geführt. Das POCl₃ wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 18,5 g (94 %), Fp = 120 °C.

o-Thiocyanatobenzoylchlorid (5)^[11]

7,7 g (0,043 Mol) o-Thiocyanatobenzoësäure werden in 50 ml CCl₄ aufgeschlämmt und nach Zugabe von 9,0 g (0,043 Mol) PCl₅ 2 Std. bei 0 °C und 6 Std. bei Raumtemperatur geführt. Danach werden CCl₄ und das gebildete POCl₃ 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).