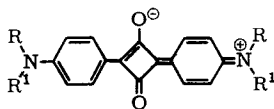


produkten aus Quadratsäure und Pyrrolen die polaren Strukturen (1a) bis (1d) zuschreiben, die als Grenzformeln aufzufassen sind.

Die Verbindungen sind in Alkohol oder Äther sehr wenig löslich, besser in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.



| | R | R ¹ | Fp [°C] |
|------|---|---|-----------------|
| (1a) | —CH ₃ | —CH ₃ | 276 |
| (1b) | —(CH ₂) ₂ OH | —(CH ₂) ₂ OH | Zers. > 230 |
| (1c) | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | —CH ₂ —C ₆ H ₅ | 274–276 (Zers.) |
| (1d) | —(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ — | | Zers. > 250 |

Darstellung von (1a)

11,4 g Quadratsäure (100 mMol) und 24,2 g (200 mMol) N,N-Dimethylanilin werden zusammen mit 150 ml n-Butanol und 60 ml Benzol so lange unter Rückfluß erhitzt, bis insgesamt 3,6 ml Wasser azeotrop abdestilliert sind. Das Gemisch wird tiefblau. Nach Abkühlen auf 20 °C wird das Kondensationsprodukt, das in Form kleiner blauer Kristalle ausfällt, abfiltriert und mehrfach mit Petroläther (Siedebereich 35–45 °C) gewaschen. Man erhält 19,2 g (60 %). $\lambda_{\text{max}} = 628$, 414, 389, 366, 306, 263 m μ (Chloroform).

Analog können die Verbindungen (1b)–(1d) hergestellt werden. (1d) läßt sich aus Äthylenglykol umkristallisieren.

(1b), Hauptabsorptionsbande: 640 m μ (Methanol)

(1c), $\lambda_{\text{max}} = 624$, 417, 387, 367, 306, 261 m μ (Chloroform)

(1d), Hauptabsorptionsbande: 621 m μ (Methanol).

Eingegangen am 18. Februar 1966 [Z 166]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

[2] Wir danken Frau Dr. Th. Böhm-Göbl und Herrn G. Peitscher für die Aufnahme und Deutung der UV- und IR-Spektren.

Anlagerung von Epoxiden an Δ^2 -Imidazoline

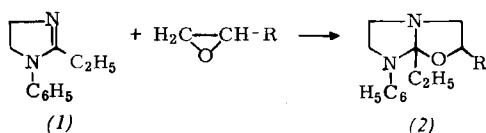
Von Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Epoxide reagieren mit cyclischen Iminoestern unter Bildung von Dioxazabicycloalkanen^[1]. Die Anlagerung von Epoxiden an cyclische Iminothioester verläuft prinzipiell ähnlich, doch führt bei den Δ^2 -Thiazolinen eine Folgereaktion zu 2,5-disubstituierten Δ^2 -Oxazolinen^[2].

Wir untersuchten die Reaktion von Epoxiden mit cyclischen Amidinen und fanden, daß sich aus Epoxiden und N-Phenyl-



| R | Reakt.-Temp. [°C] | Dauer [Std.] | (2), Ausb. [%] | (2), Kp [°C] | [Torr] | n_D^{20} |
|--|-------------------|--------------|----------------|--------------|--------|------------|
| H— | 140 | 7 | 18 | 107–108 | 0,2 | 1,5615 |
| CH ₃ — | 125 | 6 | 79 | 114–115 | 0,4 | 1,5519 |
| C ₆ H ₅ — | 150 | 5 | 92 | 171–172 | 0,2 | 1,5920 |
| C ₆ H ₅ OCH ₂ — | 150 | 6 | 86 | 174–176 | 0,05 | 1,5800 |
| Allyl-OCH ₂ — | 150 | 5 | 85 | 135–136 | 0,05 | 1,5428 |
| Lauryl-OCH ₂ — | 150 | 5 | 66 | 212–213 | 0,1 | 1,5071 |

Δ^2 -imidazolin (1) in glatter Reaktion 4-Oxa-1,6-diazabicyclo[3.3.0]octane (2) bilden.

Man erhitzt die Komponenten ohne Lösungsmittel auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen und isoliert die gebildeten 4-Oxa-1,6-diazabicyclo[3.3.0]octane durch Destillation.

An Stelle der Epoxide können auch cyclische Carbonate von 1,2-Diolen eingesetzt werden, da sie unter den Reaktionsbedingungen CO₂ abspalten und in Epoxide übergehen.

Die Produkte sind zähflüssige, meist gelbliche Öle, die durch wäßrige Säuren oder wäßriges Alkali leicht verseift werden. Ihre Strukturen wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Abbaureaktionen bewiesen.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [Z 287]

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] R. Feinauer, Angew. Chem. 78, 938 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).

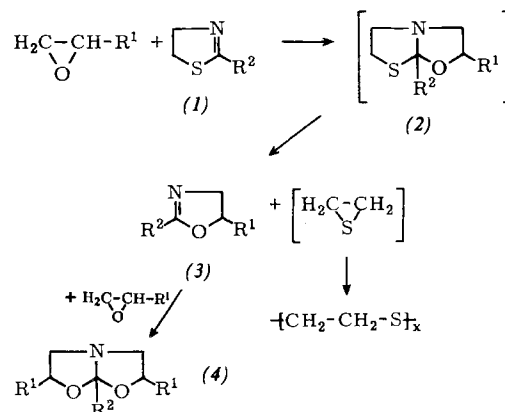
Synthese von Δ^2 -Oxazolinen durch Reaktion von Epoxiden mit Δ^2 -Thiazolinen

Von Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Epoxide lagern sich an Δ^2 -Oxazoline unter Bildung von 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen (4) an^[1]. Bei der Umsetzung von Epoxiden mit Δ^2 -Thiazolinen (1) erhielten wir dagegen 2,5-disubstituierte Δ^2 -Oxazoline (3) und deren Umsetzungsprodukte mit überschüssigem Epoxid. Wir nehmen an, daß sich intermediär die 1:1-Anlagerungsverbindungen (2) bilden, die unter Abspaltung von Äthylensulfid (oder Polyäthylensulfid) in die 2,5-disubstituierten Δ^2 -Oxazoline (3) übergehen. Je nach Reaktionsdauer und Epoxidmenge können diese zu 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen (4) weiterreagieren.



| R ¹ | R ² | (3), Fp [°C] Kp [°C/ Torr] | n_D^{20} | Ausb. [%] |
|---|--------------------------------|----------------------------------|------------|-----------|
| —CH ₂ —O—C ₆ H ₅ | —CH ₃ | 60 | | 26,2 |
| —CH ₂ —O—C ₆ H ₅ | —C ₂ H ₅ | 39–40 | | 29,3 |
| —CH ₂ —O—C ₆ H ₅ | —C ₃ H ₇ | 47–48 | | 27 |
| —CH ₂ —O—C ₆ H ₅ | —C ₆ H ₅ | 75–77 | | 19,8 |
| —CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂ | —CH ₃ | 56–58/0,2 | 1,4651 | 21,0 [a] |
| —CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂ | —C ₃ H ₇ | 57–58/0,05 | 1,4663 | 10,4 |
| —CH ₂ —O—C ₁₂ H ₂₅ | —CH ₃ | 154–160/0,15 | 1,4539 | 8,8 |
| —C ₆ H ₅ | —C ₂ H ₅ | 77–80/0,07 | 1,5364 | 22,9 |

[a] Hier wurde mit 22,3 % Ausbeute (bezogen auf Epoxid) die Verbindung (4), Kp = 126–127 °C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,4768$, erhalten.