

NMR (in CDCl_3): nicht-aromatische Protonen bei $\tau = 8,28$ und $8,20$ (je 3 H der beiden Acetatgruppen) und bei $\tau = 3,25$ (1 H).

Eingegangen am 12. August 1966 [Z 314]

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

[2] O. Dann u. H. Hofmann, Chem. Ber. 95, 1446 (1962).

[3] H. Hofmann, Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965).

3,4-Diazanorcaradien^[1]

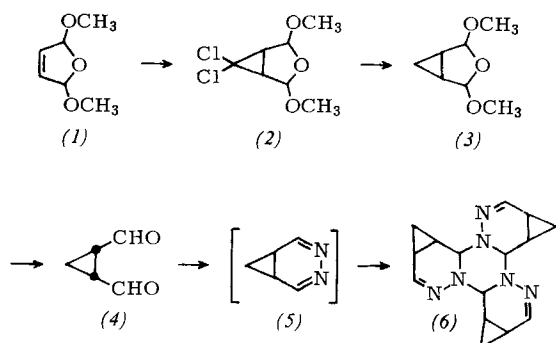
Von Priv.-Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. T. Sayrac

Institut für Organische Chemie,
Technische Hochschule Karlsruhe

Das Gleichgewicht zwischen den Valenztautomeren Diphenyldiazanorcaradien und Diphenyldiazacycloheptatrien liegt ganz auf seiten der Norcaradienform^[2]. Die Synthese des nicht substituierten Diazanorcaradiens sollte Aufschluß darüber geben, ob und in welchem Maß die Stickstoffatome oder die Phenylsubstituenten für die größere Stabilität des bicyclischen Tautomeren verantwortlich sind.

Die Reaktion zwischen Furan und Brom liefert *cis*- und *trans*-2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran (1), diese bei der Umsetzung mit Trichloressigsäure-äthylester/ CH_3ONa die Verbindung (2) (Fp = 40°C ; Ausbeute 11%). Wahrscheinlich reagiert dabei nur das *cis*-Isomere, denn (2) ist gaschromatographisch einheitlich und zeigt im NMR-Spektrum (CCl_4) nur drei scharfe Singulets bei $\tau = 4,94$, $6,57$ und $7,42$ im Verhältnis 1:3:1. Reduktion von (2) mit Li/tert.-Butanol liefert (3) (Kp = $65-67^\circ\text{C}/14$ Torr; $n_D^{20} = 1,4352$; Ausbeute 67%). Das NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel) weist ein AMX_2 -System (Dreiringprotonen; $\tau_A = 10,04$, $\tau_M = 9,44$, $\tau_X = 8,32$, $J_{\text{gem.}} = 4,7$, $J_{\text{cis}} = 8,0$, $J_{\text{trans}} = 4,0$ Hz) und zwei Singulets bei $\tau = 6,69$ und $5,22$ im Verhältnis 1:1:2:6:2 auf. Im Gegensatz zu (2) gibt (3) sofort eine Fällung mit Dinitrophenylhydrazin-Lösung.

Erhitzen von (3) mit 0,1 N Schwefelsäure (13 min, 100°C) führt zum Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbaldehyd (4), der sich mit Chloroform aus der wäßrigen Lösung extrahieren und, wenn auch unter großen Verlusten, gaschromatographisch reinigen läßt. Der Dialdehyd ist in Chloroform bei -78°C stabil. Das IR-Spektrum (CCl_4) besitzt die für einen Aldehyd zu erwartenden Banden (1710 , 2730 und 2830 cm^{-1}), im NMR-Spektrum (CDCl_3) erscheinen außer den Cyclopropanprotonen (Multipl. bei $\tau = 7,4$ bis $8,5$) Aldehydprotonen bei $\tau = 0,5$. Oxidation mit KMnO_4 gibt Cyclopropan-*cis*-1,2-dicarbonsäure.



Kondensation von (4) mit Hydrazin liefert drei Substanzen, die nach Elementarzusammensetzung und Molgewicht Trimere von (5) sein müssen. Die drei Komponenten lassen sich chromatographisch (Al_2O_3 , Äther) trennen. Jedes Isomere gibt mit Säure das ursprüngliche Gemisch von drei Komponenten zurück. Vermutlich handelt es sich um Verbin-

dungen des Typs (6). Hierfür sprechen das IR-Spektrum (KBr ; $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1615 cm^{-1}), das UV-Spektrum [CH_3OH ; (6a): Fp = 211°C , $\lambda_{\text{max}} = 252,5\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11500$); (6b): Fp = 184°C , $\lambda_{\text{max}} = 256\text{ m}\mu$ (10600); (6c): Zersetzungspunkt: 232°C , $\lambda_{\text{max}} = 262,5\text{ m}\mu$ (8300)] und das NMR-Spektrum [CDCl_3 ; 12 Cyclopropanprotonen als Multipl. bei $\tau = 7$ bis $9,5$; 3 Protonen als Multipl. zentriert bei $\tau = 2,88$; (6a): je 1 Proton als Singulett bei $\tau = 5,82$, $6,33$ und $6,62$; (6b): analog bei $\tau = 5,65$, $5,87$ und $6,27$; (6c): 3 Protonen als Singulett bei $\tau = 5,43$]. Bei der Oxidation des Isomerengemischs mit KMnO_4 in 2 N Salzsäure entsteht ebenfalls Cyclopropan-*cis*-dicarbonsäure.

Die Bildung von (6) aus (4) und Hydrazin deutet darauf hin, daß auch bei dem als Zwischenprodukt anzunehmenden Diazanorcaradien (5) das bicyclische Valenztautomere stabiler ist als das monocyclische.

Eingegangen am 22. August 1966 [Z 312]

[1] Zur Valenztautomerie bei Heterocyclen, 8. Mitteilung. — 7. Mitteilung: G. Maier u. F. Seidler, Chem. Ber. 99, 1236 (1966).

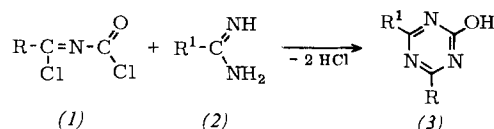
[2] G. Maier, Chem. Ber. 98, 2438, 2446 (1965).

Ringschlußreaktionen mit N-(α -Chloralkylen)-carbamidsäurechloriden

Von Dr. E. Degener, Dr. H.-G. Schmelzer und
Dr. H. Holtschmidt

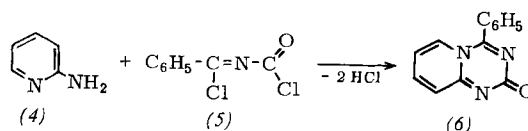
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

In α -Stellung perchlorierte aliphatische Isocyanate liegen, wie ihre IR-Spektren zeigen, in vielen Fällen teilweise oder vollständig als N-(α -Chloralkylen)-carbamidsäurechloride (1) vor^[1]. Sie reagieren mit Verbindungen, die eine Amidin-Struktur (2) aufweisen, unter den Bedingungen der Schotten-Baumann-Reaktion mit praktisch quantitativer Ausbeute zu 2-Hydroxy-s-triazinen (3)^[2]. Auf diesem Wege lassen sich auch 2-Hydroxy-s-triazine mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten in 4- und 6-Stellung darstellen.

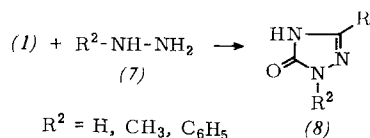


R	R ¹	(3), Ausbeute [%]	(3), Fp [°C]
CCl_3-	C_6H_5-	92	254–255
C_6H_5-	C_6H_5-	95	295
C_6H_5-	2-Cl- C_6H_4-	71	228–229
C_6H_5-	4-Cl- C_6H_4-	95	287–288
C_6H_5-	4- CH_3 - C_6H_4-	95	284
C_6H_5-	2- CH_3 -O- C_6H_4-	90	288
C_6H_5-	CH_3-	73	238
C_6H_5-	C_2H_5-	60	230
C_6H_5-	3-Cyclohexenyl-	80	264
C_6H_5-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	95	223–224
C_6H_5-	$\text{CH}_3-\text{S}-$	95	275–276
C_6H_5-	4-Cl- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$	94	352–354
C_6H_5-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-$	90	262

Stickstoffheterocyclen, die eine 2-Aminogruppe tragen, reagieren mit N-(α -Chloralkylen)-carbamidsäurechloriden (1) zu kondensierten Heterocyclen^[3]. So ergeben 2-Aminopyridin (4) und N-(Phenyl-chlormethylen)-carbamidsäurechlorid (5) das 4-Phenyl-2H-pyrido[1,2-a]-[1,3,5]triazin-2-on (6), Fp = 179 bis 181°C ^[4].



Durch Umsetzung der *N*-(α -Chloralkylen)-carbamidsäurechloride (1) mit Hydrazinen (7) erhält man 1,2,4-Triazolin-3-one (8).



Eingegangen am 23. August 1966 [Z 313a]

[1] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962).

[2] DAS 1193057 (14. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Degener, H. Holtschmidt u. H.-G. Schmelzer.

[3] DBP 1167848 (5. Juni 1962), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Degener, H. Holtschmidt u. K. Swincicki.

[4] Die Stellung der Substituenten in Verbindung (6) ist noch nicht eindeutig gesichert.

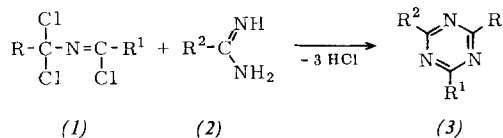
Ringschlußreaktionen mit Polychlor-aza-alkenen

Von Dr. H.-G. Schmelzer, Dr. E. Degener und Dr. H. Holtschmidt

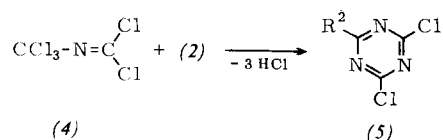
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die durch Hochtemperaturchlorierung^[1] von Aminen erhältlichen Polychlor-aza-alkene (1), die das Strukturelement des 1,1,3-Trichlor-2-azapropens aufweisen, reagieren mit Amidinen (2) oder deren Salzen zu s-Triazinen (3)^[2,3]. Im Sonderfall des Trichlormethyl-isocyaniddichlorids (4) entstehen 2,4-Dichlor-s-triazine (5). Mit S-Alkyl-isothioharnstoffen (6) als Amidinkomponente werden durch Thioäthergruppen substituierte s-Triazine (7) gebildet. Guanidine (8) führen zu Amino-s-triazinen (9).

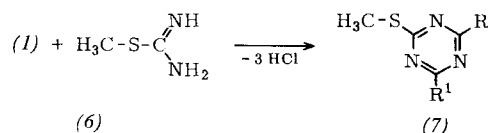
Die Ringschlußreaktionen lassen sich unter den Bedingungen der Schotten-Baumann-Reaktion ausführen. Zur Herstellung der 2,4-Dichlor-s-triazine verwendet man ein Zweiphasensystem, z. B. Methylenchlorid/Wasser, als Reaktionsmedium. Die Reaktion gestattet erstmals die einstufige Darstellung von s-Triazinen mit drei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten^[3] und von 2-Chlor-s-triazinen mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten in 4- und 6-Stellung^[2].



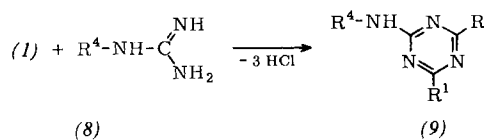
R	R ¹	R ²	(3), Ausb. [%]	(3), Fp [°C]
CCl ₃	Cl	C ₆ H ₅	85	125–126
CCl ₃	CCl ₃	H	51	39,5
CCl ₃	CCl ₃	C ₂ H ₅	73	36
CCl ₃	CCl ₃	3-O ₂ N-C ₆ H ₄	94	103
CCl ₃	CCl ₃	4-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	84	144
CCl ₃	CCl ₃	γ -Pyridyl	64	114,5
CCl ₂ =CCl	CCl ₃	CH ₃	74	76–78
C ₆ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	80	30–32
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	95	138–139
C ₆ H ₅	Cl	2-Cl-C ₆ H ₄	95	115–116
3-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	91	139–139,5
4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH ₃	95	140–141
3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	95	227,5–228,5
4-Cl-C ₆ H ₄	CCl ₃	C ₂ H ₅	89	82
2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CCl ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	86	143,5–144,5



R ²	(5), Ausb. [%]	(5), Fp [°C]
CH ₃	83	98–99
n-C ₁₇ H ₃₅	62	32–33,5
C ₆ H ₅	95	118–119
4-Cl-C ₆ H ₄	95	148

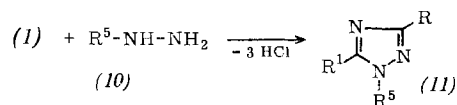



R	R ¹	(7), Ausb. [%]	(7), Fp [°C]
Cl	Cl	85	55–56,5
CCl ₃	CCl ₃	83	69
C ₆ H ₅	Cl	95	90–91
C ₆ H ₅	CCl ₃	66	134
CCl ₃	Cl	85	Kp = 118–120/0,2



$R = C_6H_5, CCl_3; R^1 = CCl_3; R^4 = 4-Cl-C_6H_4$

Mit monosubstituierten Hydrazinen (10) reagieren die Polychlor-aza-alkene (1) zu 1,2,4-Triazolen (11)^[4].



R	R ¹	R ⁵	(11), Ausb. [%]	(11), Fp [°C]
Cl	Cl	C ₆ H ₅	60	97–98
CCl ₃	CCl ₃	C ₆ H ₅	92	154–155
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅ [a]	49	68–70
Cl	Cl	CH ₃	26	26
CCl ₃	CCl ₃	CH ₃	95	125–126,5
Cl	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	66	103–104,5
Cl	Cl		79	148–149,5

[a] Die Stellung der Substituenten ist noch nicht eindeutig gesichert.

Eingegangen am 23. August 1966 [Z 313b]

[1] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962); H. Holtschmidt, E. Degener u. H.-G. Schmelzer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] DAS 1178437 (22. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H.-G. Schmelzer u. E. Degener.

[3] DAS 1200314 (26. Okt. 1963), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H.-G. Schmelzer, E. Degener, G. Dankert u. H. Holtschmidt.

[4] DAS 1215164 (25. Jan. 1964), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H.-G. Schmelzer, E. Degener u. H. Holtschmidt.