

Nach dem Erkalten wird die halbfeste braunschwarze Masse dreimal mit insgesamt 800 ml warmem Äthylmethylketon verrieben und der Extrakt vom Unlöslichen abfiltriert. Die Lösung wird mit 200 ml Wasser gewaschen, mit Aktivkohle behandelt, über Na_2SO_4 getrocknet und auf 250 ml eingeeengt. Nach dem Abkühlen auf -20°C wird kristallin ausgeschiedenes 3,3-Dimethylphthalimidin (4) abfiltriert und mit wenig Äthylmethylketon gewaschen. Aus dem Filtrat kann nach dem Einengen auf das halbe Volumen weiteres Phthalimidin gewonnen werden. Umkristallisieren aus Benzol, $\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$, Ausbeute 98 g (65 %).

80,5 g (0,5 mol) Dimethylphthalimidin (4), 12,5 g fein geschnittenes Natrium und 1,3 Liter wasserfreies Benzol werden unter Rückfluß und Rühren 3–7 Std. zum Sieden erhitzt (die Zeit hängt von der Korngröße des Natriums ab). Nach dem Erkalten wird abfiltriert (aus dem Filtrat kann nicht umgesetztes (4) zurückgewonnen werden) und die feste Masse in 500 ml wasserfreiem Benzol aufgeschwemmt. Unter Rühren und Erwärmen (Rückflußkühler) wird während 8 Std. 150 g Methyljodid in 200 ml Benzol zutropft. Danach erhitzt man noch 2 Std., kühlt ab, filtriert und destilliert überschüssiges Methyljodid sowie Lösungsmittel ab (Wasserbad). Die zurückbleibende gelbe, dicke Flüssigkeit wird im Vakuum destilliert. 2,3,3-Trimethylphthalimidin (5) geht bei 135 bis $136^\circ\text{C}/3$ Torr über. $\text{Fp} = 35\text{--}36^\circ\text{C}$. Ausbeute 61 g (70 %).

Zu einer Lösung von Methylolithium (aus 3,5 g = 0,5 mol Li) in Äther tropft man bei 15°C 17,5 g (0,1 mol) Trimethylphthalimidin (5) in 100 ml Äther und erhitzt 1 Std. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit 100 ml Wasser zersetzt, die Ätherschicht mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei anschließender Vakuumdestillation geht (2) bei $84\text{--}86^\circ\text{C}/3$ Torr über. Das Perchlorat schmilzt bei $197\text{--}198^\circ\text{C}$. Ausbeute 14,7 g (85 %).

Eingegangen am 8. September 1967 und 10. Januar 1968 [Z 719]

[*] Doz. Dr. habil. A. Fabrycy und Dipl.-Ing. A. Kosmider Politechnika Szczecińska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej Szczecin, Ul. Pułaskiego 10 (Polen)

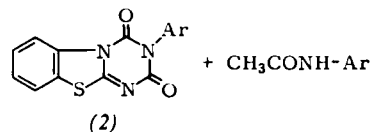
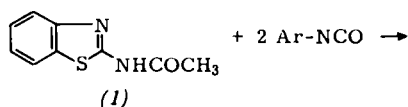
[1] G. A. Rowe, F. G. Rundall, R. P. Linstead u. A. P. Tuetz, J. chem. Soc. (London) 1940, 1070.

[2] W. Theilacker u. H. Kalunda, Liebigs Ann. Chem. 584, 87 (1953).

Synthese anellierter 1,3,5-Triazin-2,4-dione

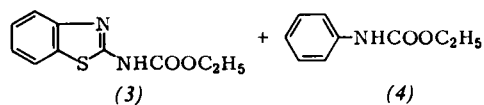
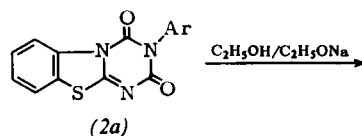
Von U. v. Gizycki und G. Oertel[*]

2-Acetylaminobenzthiazol (1) reagiert mit Arylisocyanaten in Gegenwart von Pyridin (3 Std., 140°C) zu den 2-Arylbenzothiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dionen (2).

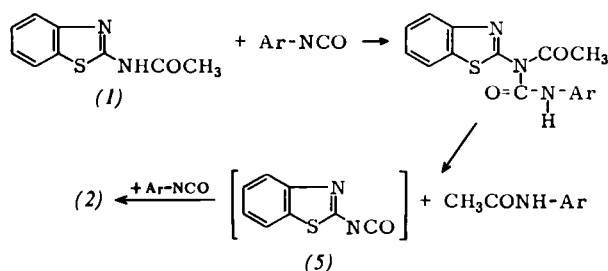


	Ar	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)
(2a)	C_6H_5	75	272–274
(2b)	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	90	289–293 (Zers.)
(2c)	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4$	87	265–269 (Zers.)
(2d)	$m\text{-, } p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	92	279–282
(2e)	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	87	281–283

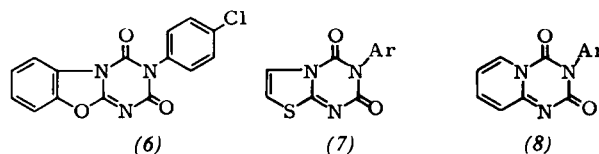
Die Struktur der Produkte ist durch Elementaranalyse, massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewichte, die Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum (Doppelbande bei 1680 und 1740 cm^{-1}) und durch die Umsetzung von z. B. (2a) mit Alkohol zu den Urethanen (3) und (4) gesichert.



Die Bildung von (2a)–(2e) kann als eine 1,4-dipolare Cycloaddition des intermediär entstehenden 2-Isocyanatobenzthiazols (5) an überschüssiges Arylisocyanat verstanden werden.



Analog zu (1) reagieren 2-Acetylaminobenzoxazol, 2-Acetylaminothiazol und α -Acetylaminopyridin, wobei 2-(4-Chlorphenyl)benzoxazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dion (6), 2-Arylthiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dione (7) bzw. 2-Arylpyrido[1,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dione (8) erhalten werden.



	Ar	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)
(6)	C_6H_5	50	300–305 (Zers.)
(7a)	C_6H_5	53	259–263 (Zers.)
(7b)	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	84,5	257–263 (Zers.)
(7c)	$m\text{-, } p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	63	238–241 (Zers.)
(8a)	C_6H_5	63	ab 210 (Zers.) [a]
(8b)	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	74	234 (Zers.)

[a] Im zugeschmolzenen Rohr.

Statt der 2-Acetylamin-Verbindungen (1) lassen sich die freien 2-Amino-Heterocyklen verwenden, wobei jedoch mindestens 3 mol Arylisocyanat benötigt werden und statt der Arylacetamide die Diarylharnstoffe als Nebenprodukte entstehen.

Die beschriebene Synthese von 3-Aryl-s-triazin-2,4-dionen dürfte wegen der großen Variabilität beider Ausgangskomponenten breiter Anwendung fähig sein.

Arbeitsvorschrift für die Synthese von (2):

Man erhitzt eine Mischung von einem mol 2-Acetylaminobenzthiazol (1), 2,5 mol Arylisocyanat und 2,5 mol wasserfreiem Pyridin 3–4 Std. auf 135°C , nimmt anschließend in wasserfreiem Äther auf (500 ml bei 0,1 molarem Ansatz) und

saugt nach 30 min ab. Das meist schwach gelbe Rohkristallinat wird gut mit Äther und Alkohol gewaschen und kann anschließend – falls erforderlich – unter Zusatz von Aktivkohle aus Glykolmonomethylätheracetat umkristallisiert werden. Diese Vorschrift kann sinngemäß auf die Synthese von (6) bis (8) übertragen werden.

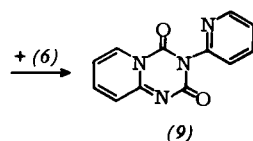
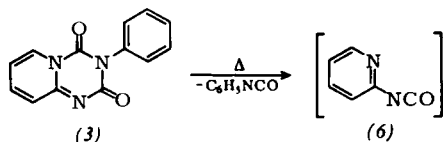
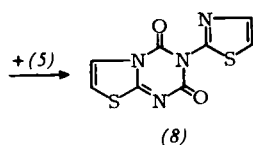
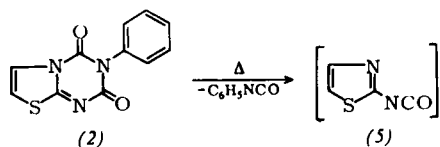
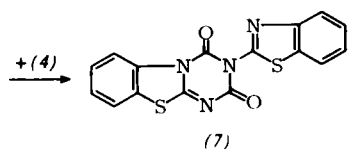
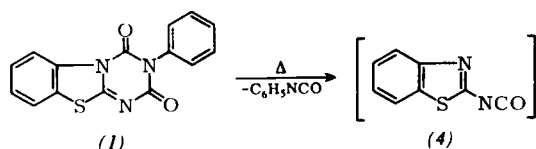
Eingegangen am 16. Januar 1968 [Z 741a]

[*] Dr. U. v. Gizycki und Dr. G. Oertel
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen

Anellierte 1,3,5-Triazin-2,4-dione als Dimere heterocyclischer Isocyanate

Von U. v. Gizycki und G. Oertel[*]

Die anellierten 3-Phenyl-1,3,5-triazin-2,4-dione (1)–(3) [1] spalten in der Hitze quantitativ Phenylisocyanat ab. Die gleichzeitig entstehenden heterocyclischen Isocyanate (4), (5) bzw. (6) cyclodimerisieren zu den kristallinen Verbindungen 2-(2-Benzothiazolyl)benzothiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dion (7), Fp ab 305 °C (Zers.), 2-(2-Thiazolyl)thiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dion (8), Fp ab 230 °C, bzw. 2-(2-Pyridyl)pyrido[1,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dion (9), Fp = 243–245 °C.



Die Neigung der Isocyanate vom Typ (4) bis (6) zur Cyclodimerisierung ist vom 2-Isothiocyanatopyridin her bekannt, das ebenfalls nur als Dimeres vom Typ (9) (S statt O) isoliert werden konnte^[2]. Dagegen sind die durch Phosgenierung von Dialkylamidinen erhältlichen Iminoalkylisocyanate nur als Monomere gefaßt worden^[3].

Die Dimeren (7) bis (9) sind gut kristallisierende, farblose bis schwach gelbe Verbindungen, die im IR-Spektrum eine charakteristische Doppelbande im Carbonylbereich bei 1680–1705 und 1730–1750 cm⁻¹ aufweisen. Die Verbindung (8) läßt im NMR-Spektrum zweimal 4 Linien für die olefinischen Protonen bei $\delta = 7,15; 7,25; 7,7; 7,8$ ppm und $\delta = 7,82; 7,85; 7,89; 7,92$ ppm erkennen.

Die Thermolyse der Verbindungen (1) bis (3) gilt allgemein für anellierte 3-Aryl-1,3,5-triazin-2,4-dione dieses Typs.

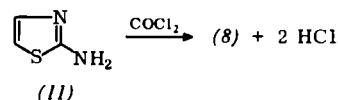
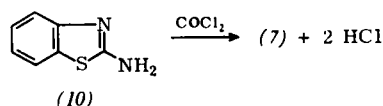
Arbeitsvorschrift für die Thermolyse und die Isolierung der Produkte

In einer geeigneten Zersetzungsapparatur (z. B. Rundkolben, Kolonne, Kühler, Vorlage) werden die Ausgangsprodukte (1)–(3) bei 0,2 Torr 1 Std. auf 300 °C erhitzt, wobei sich das Phenylisocyanat in der auf –78 °C gekühlten Vorlage sammelt und sich die Reaktionsprodukte (7)–(9) in der Apparatur niederschlagen. Diese können aus Benzol/Acetonitril umkristallisiert werden.

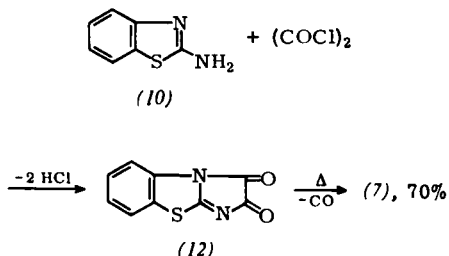
Die Verbindung (9) kann von mitsublimiertem Ausgangsmaterial durch fraktionierende Kristallisation aus Benzol/Acetonitril, worin (9) leichter löslich ist, abgetrennt werden.

Da die Verbindungen (7) bis (9) als dimere Isocyanate aufzufassen sind, ist ihre Darstellung auch auf einem für die Gewinnung von Isocyanaten üblichen Wege möglich, z. B.

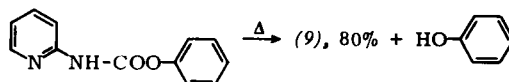
1. durch Reaktion von 2-Aminobenzthiazol (10) oder 2-Aminothiazol (11) mit Phosgen bei –10 °C und anschließendes Erhitzen auf 110 °C in Chlorbenzol. (7) bzw. (8) bilden sich mit Ausbeuten von 71 bzw. 20%.



2. durch Reaktion von (10) mit Oxalylchlorid (5 Std., 70 °C, in Benzol) und Thermolyse des Rohproduktes (12).



3. durch Thermolyse von Phenylurethanen. Nach dieser Methode läßt sich die Verbindung (9) besonders leicht erhalten.



Eingegangen am 16. Januar 1968 [Z 741b]

[*] Dr. U. v. Gizycki und Dr. G. Oertel
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der
Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen