

keitsausschluß bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das gelbe Öl fraktioniert. Dabei erhält man 4,8 g (1) vom  $K_p = 42^\circ\text{C}/2$  Torr zurück und insgesamt 13 g Isomerengemisch (3) und (4),  $K_p = 84^\circ\text{C}/0,01$  Torr,  $n_D^{20} = 1,6051$  (nach mehrmaliger Destillation).

Eingegangen am 22. März und 16. April 1968 [Z 760b]

[\*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. N. Detzer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] V. Mitteilung über thermisch instabile Allene; IV. Mitteilung: A. Roedig u. B. Heinrich, *Chem. Ber.* 100, 3716 (1967).  
[2] J. M. Heilbron, R. N. Heslop u. F. Irving, *J. chem. Soc. (London)* 1936, 781; H. J. Prins, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 68, 898 (1949).

[3] H. Primas, R. Arndt u. R. Ernst, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna 1959.

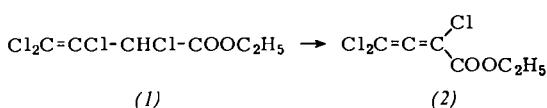
[4] Die Berechnung und Diskussion der NMR-Daten verdanken wir Herrn Dr. H. J. Friedrich.

[5] N. S. Bhacca, L. F. Johnson u. J. N. Shoolery: NMR-Spectra Catalog, Varian Associates, Palo Alto 1962.

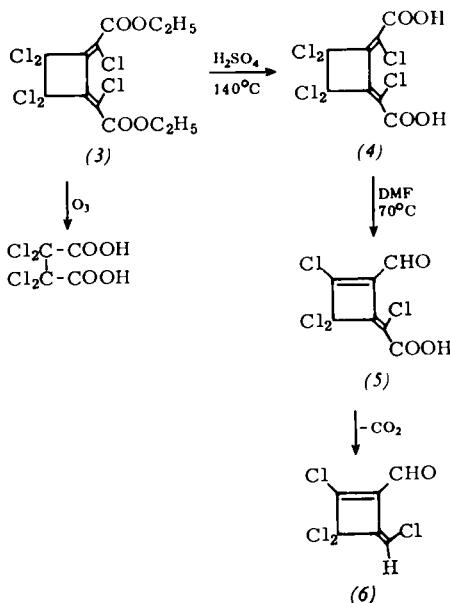
## Darstellung und Dimerisierung von Trichlorallencarbonsäure-äthylester<sup>[1]</sup>

Von A. Roedig und N. Detzer [\*]

Aus 2,3,4,4-Tetrachlor-3-butensäure-äthylester (1)<sup>[2]</sup> und Lithium-tert.-butanolat erhält man bei  $-75^\circ\text{C}$  Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2) als nahezu farbloses Öl mit 86 % Ausbeute.



(2) ist thermisch noch unbeständiger als Perchlораллен<sup>[3]</sup>. Die typische Allenbande im IR-Spektrum bei  $1953\text{ cm}^{-1}$  (kapillare Schicht) verliert mit steigender Temperatur sehr rasch an Intensität. Die Dimerisierung verläuft im Gegensatz zu der des Trichlorallens<sup>[1]</sup> einheitlich in einer Richtung. In Petroläther ist sie bei Raumtemperatur in 20 Std. beendet. Die Ausbeute des kristallinen Dimeren ( $F_p = 111-112^\circ\text{C}$ ) beträgt 100 %. Ozonisierung des Dimeren ( $0^\circ\text{C}$ , wasserfreies Methanol) und oxidierende Hydrolyse (Ameisensäure/Perhydrol) ergeben Tetrachlorbersteinsäure, die IR-spektroskopisch



durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>[4]</sup> identifiziert wurde. Demnach befinden sich im Dimeren die Äthoxycarbonylgruppen an den exocyclischen Methylen-C-Atomen<sup>[5]</sup>. Welches Stereoisomer vorliegt, ist nicht entschieden. Wir nehmen an, daß es sich um die *trans-trans*-Form handelt<sup>[6]</sup>.

Die dem Diester (3) entsprechende Dicarbonsäure (4) (Zers.-Pkt. =  $248^\circ\text{C}$ ) decarboxyliert in Dimethylformamid bei  $70^\circ\text{C}$  unter Allylumlagerung wahrscheinlich über eine Art „Vilsmeier-Komplex“, dessen Hydrolyse (5) (Zers.-Pkt. =  $130^\circ\text{C}$ , Ausb. 83 %) ergibt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5) zeigt Signale bei  $\tau = 1,94$  (Aldehydproton) und  $-0,70$  (Carboxylproton). Die Säure (5) spaltet bei ca.  $100^\circ\text{C}$  ein weiteres Mol  $\text{CO}_2$  ab unter Bildung von (6). Die Umsetzung von (5) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung bei Raumtemperatur führt direkt zum 2,4-Dinitrophenylhydrazen von (6) (Zers.-Pkt.  $238^\circ\text{C}$ ).

### Arbeitsvorschriften:

Trichlorallencarbonsäure-äthylester (2): 2,5 g (10 mmol) (1) werden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß im  $\text{N}_2$ -Strom auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlt und nach dem Einkondensieren von 150 ml Propan innerhalb 5 Std. unter Rühren mit 1,2 g (15 mmol) Lithium-tert.butanolat versetzt. Nach weiteren 4 Std. bei  $-75^\circ\text{C}$  wird rasch in einen auf  $-75^\circ\text{C}$  vorgekühlten Kolben abgesaugt und das Propan zunächst unter 12 Torr und dann unter 0,01 Torr bei  $-70^\circ\text{C}$  entfernt. Ausbeute: 1,8 g (86 %) farbloses Öl.

3,3,4,4-Tetrachlorcyclobutan -  $\Delta^1,\alpha^2,\alpha'$  - di(chloressigsäure-äthylester) (3): 1,8 g (2) werden in 30 ml wasserfreiem Petroläther ( $K_p = 30-50^\circ\text{C}$ ) 20 Std. bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum bleiben 1,8 g (3) als nahezu rein weiße Kristalle zurück.  $F_p = 111-112^\circ\text{C}$  (aus Äthanol).

Eingegangen am 22. März und 16. April 1968 [Z 760c]

[\*] Prof. Dr. A. Roedig und Dr. N. Detzer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] VI. Mitteilung über thermisch instabile Allene. — V. Mitteilung: A. Roedig u. N. Detzer, *Angew. Chem.* 80, 482 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968), im Druck.

[2] A. Roedig u. P. Bernemann, *Liebigs Ann. Chem.* 600, 1 (1965).

[3] A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. H. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* 670, 8 (1963).

[4] H. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* 677, 67 (1964).

[5] In der gleichen Richtung verläuft die Dimerisierung des 1-Chlor-3-methylallenkarbonsäure-äthylesters; B. Vessiere u. M. Verny, *C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* 261, 1868 (1965).

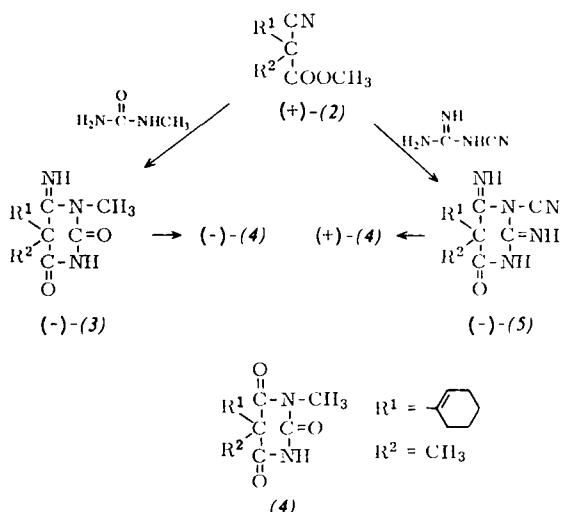
[6] Lactonbildung beim Silbersalzabbau der Säure (4), N. Detzer, Dissertation, Universität Würzburg.

## Synthese beider Hexobarbital-Antipoden sowie von (+)-Thiohexobarbital aus (+)-Cyclohexenyl-methyl-cyanessigsäure-methylester<sup>[1]</sup>

Von J. Knabe und D. Strauß[\*]

Da die Antipoden des Hexobarbitals<sup>[2]</sup> unterschiedliche pharmakologische Eigenschaften besitzen<sup>[3]</sup>, die Racematspaltung<sup>[2]</sup> in größeren Ansätzen aber schlecht zu handhaben ist, haben wir einen anderen Weg zur Gewinnung der Antipoden gesucht.

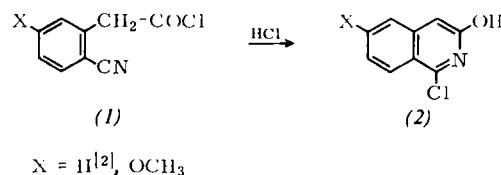
Wir haben gefunden, daß sich aus (+)-Cyclohexenyl-methyl-cyanessigsäure-methylester [(+)-(2)] beide Hexobarbital-Antipoden mit guten Ausbeuten herstellen lassen, und zwar (-)-Hexobarbital [(-)-(4)] durch Kondensation von [(+)-(2)] mit *N*-Methylharnstoff über (-)-Iminohexobarbital [(-)-(3)] und (+)-Hexobarbital [(+)-(4)] durch Kondensation von [(+)-(2)] mit Dicyandiamid. Dabei entsteht zunächst das (-)-Cyandiiminobarbital [(-)-(5)], das nach Methylierung mit Dimethylsulfat bei der Hydrolyse [(+)-(4)] ergibt.



## Synthese von Derivaten des Isochinolins, des 1,3-Benzoselenazin-4-ons und des 1*H*-2-Benzazepin-1-ons

Von G. Simchen<sup>[\*]</sup>

In Fortführung unserer Arbeiten zur cyclisierenden Acylierung von Imidhalogeniden<sup>[1]</sup> erhielten wir aus 2-Cyanphenyl-acetylchloriden (1) und Chlorwasserstoff mit nahezu quantitativer Ausbeute 1-Chlor-3-hydroxyisochinoline (2), die nach UV-spektroskopischen Untersuchungen unabhängig vom Lösungsmittel in der Lactimform vorliegen.



Die Bildung von chiralem Hexobarbital aus  $(+)-(2)$  und *N*-Methylharnstoff in etwa der gleichen optischen Reinheit wie bei der Racematspaltung<sup>[2]</sup> ist eine Bestätigung früherer Befunde<sup>[4]</sup>, daß die Kondensation von disubstituierten Cyanessigestern mit *N*-Methylharnstoff tatsächlich gerichtet erfolgt<sup>[5]</sup>. Wir haben gefunden, daß dies auch mit *N*-Methylthioharnstoff der Fall ist, denn aus  $(-)-(1)$  und *N*-Methylthioharnstoff erhielten wir (+)-Thioxohexobarbital.

Der chirale Ester  $(+)-(2)$  ließ sich aus rac. Cyclohexenyl-methyl-cyanessigsäure (1) durch Racematspaltung mit Chinin und anschließende Veresterung leicht gewinnen<sup>[6]</sup>.

### Arbeitsvorschriften:

**Synthese von  $(-)-(4)$ :** 5,7 g  $(+)-(1)$ ,  $[\alpha]_D = +32,76^\circ$ , das aus rac.- $(1)$  über die diastereomeren Chininsalze gewonnen wurde, wurden mit Diazomethan verestert, der Ester destilliert. Ausbeute 4,8 g  $(+)-(2)$ ,  $[\alpha]_D = +45,27^\circ$ ;  $K_p = 114^\circ\text{C}/2,3$  Torr. Durch Kondensation mit *N*-Methylharnstoff in methanol.  $\text{NaOCH}_3$  entstanden 3,0 g  $(-)-(3)$ , nach Umkristallisieren aus Äthanol  $[\alpha]_D = -12,29^\circ$ ,  $F_p = 160$  bis  $161^\circ\text{C}$ .  $(-)-(3)$  ließ sich mit 25-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quantitativ zu  $(-)-(4)$  verseifen:  $[\alpha]_D = -11,64^\circ$ ,  $F_p = 153^\circ\text{C}$ .

**Synthese von  $(+)-(4)$ :** 3,5 g  $(+)-(1)$ ,  $[\alpha]_D = +29,0^\circ$ , wurden mit Diazomethan zu  $(+)-(2)$  verestert und dieses mit Di-cyandiamid in methanol.  $\text{NaOCH}_3$  zu  $(-)-(5)$  kondensiert.  $[\alpha]_D = -58,67^\circ$ ,  $F_p = 252$ – $254^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute 4 g. Methylierung von 3,25 g  $(-)-(5)$  mit Dimethylsulfat und anschließende Verseifung ergeben 2 g  $(+)-(4)$ :  $[\alpha]_D = +10,64^\circ$ ,  $F_p = 151$ – $153^\circ\text{C}$ .

**Synthese von (+)-Thioxohexobarbital:** 3,7 g  $(-)-(1)$ ,  $[\alpha]_D = -31,44^\circ$ , wurden mit Diazomethan zu  $(-)-(2)$  verestert, dieses in äthanol.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  mit *N*-Methylthioharnstoff kondensiert und das Kondensationsprodukt mit 10-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum (+)-Thioxohexobarbital verseift. Aus Äthanol  $F_p = 144$ – $145^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = +38,28^\circ$ ; Ausbeute 0,9 g. Alle Drehwerte wurden bei  $20^\circ\text{C}$  in wasserfreiem Äthanol gemessen.

Eingegangen am 14. März und 16. April 1968 [Z 761]

[\*] Prof. Dr. J. Knabe und D. Strauß  
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken 15

[1] 5. Mitteilung über Barbitursäurederivate. – 4. Mitteilung: J. Knabe u. W. Geismar, Arch. Pharmaz., im Druck.

[2] J. Knabe u. R. Kräuter, Arch. Pharmaz. 298, 1 (1965).

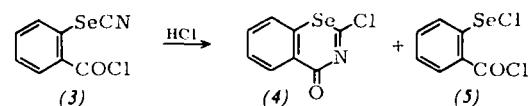
[3] G. Wahlström, Life Sci. 5, 1781 (1966); W. Rummel, U. Brandenburger u. H. Büch, Med. Pharmacol. exp. (Basel) 16, 496 (1967).

[4] E. C. Kleiderer u. H. A. Shonle, J. Amer. chem. Soc. 56, 1772 (1934); W. J. Doran, J. org. Chemistry 25, 1737 (1960).

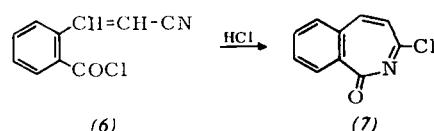
[5] M. Conrad u. A. Zart, Liebigs Ann. Chem. 340, 326 (1905).

[6] Wir danken der Farbenfabriken Bayer A.-G. für den racemischen Ester.

Obwohl Halogenwasserstoff-Addukte von Selenocyanaten äußerst instabil sein sollten, gelang es uns, *o*-Selenocyanato-benzoylchlorid (3)<sup>[3]</sup> bei  $60^\circ\text{C}$  mit Chlorwasserstoff zum 2-Chlor-1,3-benzoselenazin-4-on (4) zu cyclisieren; in einer Nebenreaktion entstand 2-Chlorformylphenyl-selenylchlorid (5)<sup>[3]</sup>.



Nach dem gleichen Syntheseprinzip erhielten wir höhergliedrige Ringsysteme bei der Umsetzung von 2-Chlorformyl-*cis*-zimtsäurenitril (6)<sup>[4]</sup> mit Chlorwasserstoff zu 3-Chlor-1*H*-2-benzazepin-1-on (7). Wie weit dieses Ringsystem als azologes 2,3-Benzotropon zu betrachten ist, werden weitere Untersuchungen ergeben.



**1-Chlor-3-hydroxyisochinoline (2):** 0,01 mmol 2-Cyanphenyl- oder 2-Cyan-5-methoxyphenyl-acetylchlorid (1) (aus der entsprechenden *o*-Cyanphenyl-essigsäure und  $\text{PCl}_5$  in Äther) werden in 30–40 ml Di-n-butyläther gelöst,  $\text{HCl}$  bis zur Sättigung eingeleitet und 4 Std. auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abkühlen fällt (2) in reiner Form an, es wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und kann aus Äthanol umkristallisiert werden.  $\text{X} = \text{H}$ : Ausb. 97 %,  $F_p = 205^\circ\text{C}$ <sup>[2]</sup>,  $\text{X} = \text{OCH}_3$ : Ausb. 92 %,  $F_p = 211^\circ\text{C}$ .

**2-Chlor-1,3-benzoselenazin-4-on (4):** 2,2 g (0,009 mol) *o*-Selenocyanato-benzoylchlorid (3) (aus *o*-Selenocyanato-benzoesäure<sup>[5]</sup> und  $\text{PCl}_5$  in Äther bei  $0^\circ\text{C}$ ) werden in 60 ml mit  $\text{HCl}$  gesättigtem Dioxan gelöst und 5 Std. auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Das Dioxan wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Hexan behandelt (hierbei geht (5) in Lösung) und anschließend bei  $80^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert. Ausb.: 1,3 g (59 %) (4),  $F_p = 125$ – $126^\circ\text{C}$ . Die Hexanlösung wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand bei  $40^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr sublimiert. Ausb.: 0,6 g (26 %) (5),  $F_p = 65$ – $66^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>.

**3-Chlor-1*H*-2-benzazepin-1-on (7):** 5,8 g (0,03 mol) 2-Chlorformyl-*cis*-zimtsäurenitril (6)<sup>[4]</sup> (mit 73 % Ausb. aus 2-Nitroso-1-naphthol und  $\text{PCl}_5$  in Hexan) werden in 30 ml Dioxan gelöst. Bei  $70^\circ\text{C}$  wird 5 Std. lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Abdestillieren von Dioxan im Vakuum wird der Rückstand mit Äther behandelt und anschließend bei