

Fp=95°C (Isopropanol). Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektrum stehen mit der Struktur in Einklang.

2-Cyan-aziridin (1)

Zu 800 ml Ammoniak wurden unter Rühren bei -30 bis -40°C 0,5 mol 2,3-Dibrom-propionitril oder 2-Brom-acrylnitril getropft. Nach 2 Std. fügte man die dem abzuspaltenden Bromwasserstoff äquivalente Menge Triäthylamin zu und rührte weitere 15–20 Std. bei -30 bis -35°C. Danach ließ man auf Raumtemperatur kommen, entfernte letzte Reste des Ammoniaks durch leichtes Erwärmen und extrahierte den Rückstand zweimal mit 300 ml wasserfreiem Äther. Die ätherische Lösung wurde auf ca. 80 ml eingengt und in einer Säule durch 20 g Aluminiumoxid (Akt. III, neutral) filtriert. Nach Entfernen des Äthers destillierte^[6] man den Rückstand bei 38–39°C/0,1 Torr über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonnen zu einem farblosen Öl (Ausbeute: 65–70%).

Eingegangen am 29. September 1971 [Z 535]

[1] V. K. Antonov, Zh. Obshch. Khim. 29, 1133 (1959); V. K. Antonov u. A. J. Berlin, ibid. 30, 151 (1960); Th. Wagner-Jauregg, Helv. Chim. Acta 44, 1237 (1961); G. Szeimies u. R. Huisgen, Chem. Ber. 99, 491 (1966); L. Petit u. P. Touratier, Bull. Soc. Chim. France 1968, 1136; K.-D. Gundermann, K. Burzin, H. Schulze u. F.-J. Sprenger, Chem. Ber., im Druck.

[2] K.-D. Gundermann, G. Holtmann, H.-J. Rose u. H. Schulze, Chem. Ber. 93, 1632 (1960).

[3] K.-D. Gundermann u. H.-J. Rose, Chem. Ber. 92, 1081 (1959).

[4] H. Brintzinger u. A. Scholz, Chem. Ber. 83, 141 (1950).

[5] Nach dem gleichen Syntheseprinzip wurden einige 2-Alkoxy-carbonyl-aziridine dargestellt: E. Kyburz, H. Els, St. Majnoni, G. Englert, C. v. Planta, A. Fürst u. Pl. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 49, 359 (1966); vgl. A. Fürst, E. Kyburz u. St. Majnoni, DBP 1126879 (1962), Hoffmann-La Roche.

[6] Bei der Destillation ist darauf zu achten, daß die Badtemperatur 65°C nicht übersteigt; andernfalls kommt es infolge spontaner Polymerisation gewöhnlich zur Zertrümmerung der Apparatur.

Dehydro-N-Mannich-Basen^[***]

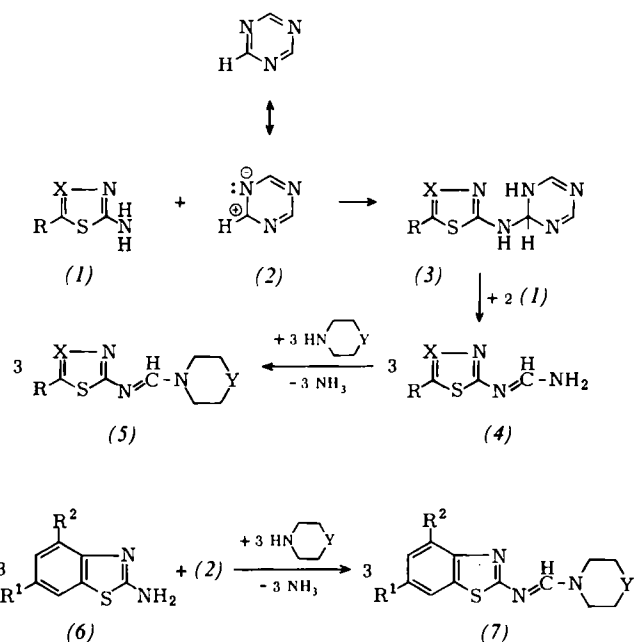
Von Alfred Kreutzberger und Mehmet Umran Uzbek^[*]

Bei der Mannich-Reaktion werden eine Aktivkomponente, Formaldehyd und ein Amin miteinander umgesetzt. Wenn die Aktivkomponente ein Stickstoffatom enthält, das ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom trägt, bilden sich N-Mannich-Basen. Insbesondere haben sich für diesen Reaktionstyp auch Verbindungen mit primärer Aminogruppe, wie Harnstoff^[1] oder Benzamid^[2], verwenden lassen.

Wir haben nun gefunden, daß bei Einsatz von s-Triazin (2) statt Formaldehyd die analoge Kondensation unter Bildung der um zwei Wasserstoffatome ärmeren N-Mannich-Basen (5) eintritt. Zu diesem Ergebnis kamen wir durch weiterführende Untersuchungen über diese Aminomethylierungsreaktion, bei der z. B. Anthranilsäure mit s-Triazin in 4-Chinazolon überführt werden kann^[3].

Ersetzt man die Anthranilsäure und ihre Derivate durch 2-Amino-thiazole oder -thiadiazole vom Typ (1), so findet verschiedentlich überhaupt keine Reaktion statt, oder das

erwartete N,N'-disubstituierte Formamidin-Derivat bildet sich, wie im Falle des 2-Amino-4-phenyl-thiazols (1a), nur in geringer Ausbeute. Als jedoch zwecks Erhöhung der Ausbeute überschüssiges Amin, z. B. Piperidin oder Morpholin, zugegeben wurde, entstanden Dehydro-N-Mannich-Basen (5) vermutlich auf dem im Formelschema angegebenen Weg. 2-Amino-benzothiazole (6) können analog in die Dehydro-N-Mannich-Basen (7) überführt werden.



Verb.	X	R	Y	Ausb. (%)	Fp(°C)
(5a)	C ₆ H ₅ -C	H	CH ₂	40	124–125
(5b)	N	HS	CH ₂	68	230
(5c)	N	HS	O	71	218

Verb.	R ¹	R ²	Y	Ausb. (%)	Fp(°C)
(7a)	Br	H	CH ₂	76	114
(7b)	H	Cl	O	83	104–105

In den vorliegenden, allgemein zu Dehydro-Mannich-Basen führenden Reaktionstyp lassen sich auch die bereits beschriebenen Drei-Komponenten-Reaktionen einordnen, bei denen Stammverbindung oder Derivate des Phenyl-acetonitrils^[4], der Picolin-N-oxide^[5], des Anilins^[6], des Fluorens^[7] und des Phenylhydrazins^[7] die aktiven Wasserstoffatome tragen.

Eingegangen am 21. Oktober 1971 [Z 538]

[*] Prof. Dr. A. Kreutzberger und Dr. Mehmet Umran Uzbek^[**]
Institut für pharmazeutische Chemie der Universität
44 Münster, Hittorfstraße 58–62

[**] Als Gast aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Istanbul (Türkei).

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] A. Einhorn u. E. Spröngerts, Liebigs Ann. Chem. 361, 139 (1908).

[2] H. Hellmann u. G. Haas, Chem. Ber. 90, 50 (1957).

[3] A. Kreutzberger u. M. U. Uzbek, Arch. Pharmaz., im Druck.

[4] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 301, 881 (1968).

[5] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 302, 701 (1969).

[6] A. Kreutzberger u. M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. C 1969, 1282.

[7] A. Kreutzberger u. D. Abel, Arch. Pharmaz. 303, 107 (1970).