

hält man die Temperatur bei 40 bis 50°C. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird eine Stunde gerührt. Anschließend versetzt man die tiefrote Lösung mit 1 Liter Wasser und säuert mit 10-proz. Salzsäure an. Dabei scheiden sich 150 g (91%) blaßgelbe Kristalle von (3), R=H, ab, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 227°C unter heftiger Zersetzung schmelzen. – Säuert man die Lösung mit Essigsäure an, so erhält man das farblose Monokaliumsalz vom Zers.-P. 204°C.

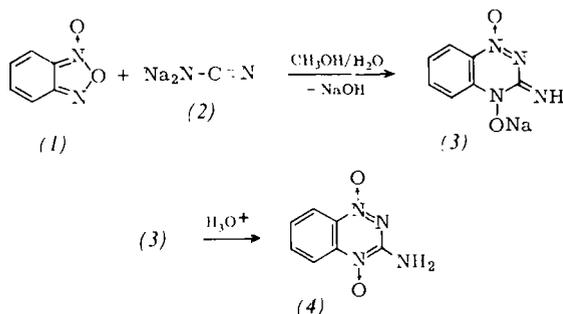
Eingegangen am 23. Mai 1972 [Z 680a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Einfache Synthese von 3-Aminobenzo-1,2,4-triazin-1,4-dioxid (4)

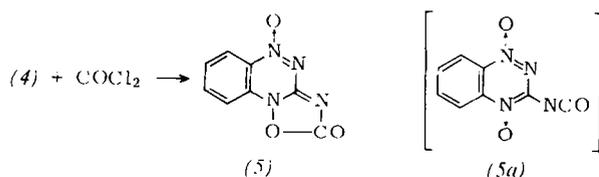
Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

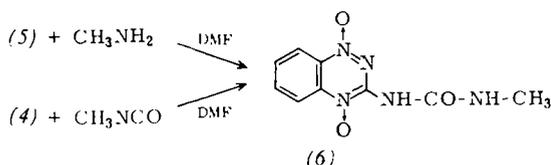
Dinatriumcyanamid (2) addiert sich in exothermer Reaktion an Benzofuroxan (1) unter Bildung des Natriumsalzes (3), das beim Ansäuern in das 3-Aminobenzo-1,2,4-triazin-1,4-dioxid (4) übergeht.



Umsetzung von (4) mit Phosgen in Toluol bei 90°C ergibt (5), das sich gegenüber Nucleophilen wie das Isocyanat (5a) verhält:



Die Konstitution von (5) wird dadurch bewiesen, daß es mit Methylamin zum Harnstoff (6) reagiert (Fp = 215°C), der sich auch aus (4) und Methylisocyanat bildet:



[*] Prof. Dr. K. Ley und Dr. F. Seng
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

3-Aminobenzo-1,2,4-triazin-1,4-dioxid (4):

136 g (1 mol) Benzofuroxan werden in 400 ml Methanol und 400 ml Wasser suspendiert und mit 172 g (2 mol) Dinatriumcyanamid versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf 50 bis 60°C an und die Lösung färbt sich blauviolett. Nach 10 Minuten werden noch 86 g (1 mol) Dinatriumcyanamid zugegeben. Nach ca. 15 Minuten scheidet sich (3) als blauvioletter Niederschlag ab. Es wird abgesaugt, in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Dabei scheiden sich 144 g (81%) (4) als rotgelbe Kristalle ab, die bei 220°C (Lit. ^[1]: 220°C) unter Zersetzung schmelzen.

Phosgenierung von (4):

35,6 g (0,2 mol) (4) werden in 200 ml Toluol suspendiert. In diese Suspension leitet man bei 90°C einen kräftigen Phosgenstrom. Nach 4 Std. wird abgesaugt, und man erhält 34 g (84%) (5) als gelbbraune Kristalle, die nach dem Umlösen aus Acetonitril bei 262°C unter Zersetzung schmelzen.

Eingegangen am 23. Mai 1972 [Z 680b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] I. C. Mason u. G. I. Tennant, J. Chem. Soc. (B) 1970, 911.

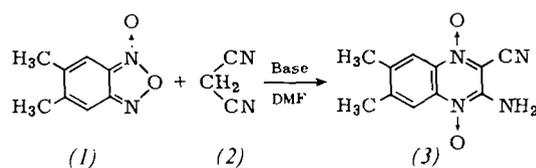
Eine neue Synthese des Lumichroms

Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

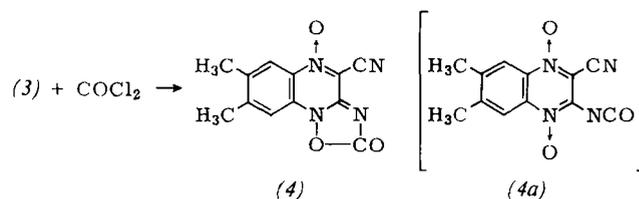
Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Benzofuroxane addieren Malonsäuredinitril in Gegenwart von Basen zu 2-Amino-3-cyano-chinoxalin-di-N-oxiden^[1,2]. Nach diesem Syntheseprinzip läßt sich Lumichrom^[3] auf sehr einfache Weise darstellen.

5,6-Dimethylbenzofuroxan (1)^[4] wird mit (2) in das Di-N-oxid (3) übergeführt. Intramolekularer Ringschluß von



(3) mit Phosgen in Chlorbenzol bei 90°C führt zum 4-Cyano-7,8-dimethyl-2-oxo-1,2,4-oxadiazolo[2,3-a]chinoxalin-5-oxid (4), das sich bei der Umsetzung mit Nucleophilen wie das Isocyanat (4a) verhält.



[*] Prof. Dr. K. Ley und Dr. F. Seng
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk