

[54] Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Acylierung von Aldehyden gemacht: R. Adams u. E. H. Vollweiler, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1732 (1918).
 [55] W. Ried u. A. H. Schmidt, DOS 1958485 (1969).
 [56] W. Ried u. A. H. Schmidt, unveröffentlicht.
 [57] R. C. De Selms, C. J. Fox u. R. C. Riordan, Tetrahedron Lett. 1970, 781.
 [58] R. C. De Selms Tetrahedron Lett. 1968, 5545.
 [59] W. Ried, A. H. Schmidt, G. Isenbruck u. F. Bütz, Chem. Ber. 105, 325 (1972).
 [60] G. Manecke u. J. Gauger, Tetrahedron Lett. 1967, 3509, 1339; J. Gauger u. G. Manecke, Chem. Ber. 103, 2696 (1970).
 [61] F. B. Mallory u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 83, 393 (1961).
 [62] A. T. Blomquist u. E. A. La Lancette, J. Amer. Chem. Soc. 84, 220 (1962).
 [63] W. Ried u. W. Kunkel, Liebigs Ann. Chem. 717, 54 (1968).
 [64] W. Ried u. R. Lantzsich, Chem. Ber. 104, 679 (1971).
 [65] R. E. Hess, Dissertation, Cornell University 1967.
 [66] W. Ried u. F. Bütz, Angew. Chem. 83, 763 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 735 (1971).
 [67] W. Ried u. F. Bütz, Liebigs Ann. Chem. 725, 230 (1969).
 [68] a) H. D. Scharf, W. Drosie u. R. Liebig, Angew. Chem. 80, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 215 (1968); b) J. J. Bloomfield, J. R. S. Ireland u. A. B. Marchand Tetrahedron Lett. 1968, 5647; c) A. de Groot, D. Oudmann u. H. Wynberg, ibid. 1969, 1529; d) H. D. Scharf u. R. Klar, Liebigs Ann. Chem. 739, 166 (1970); e) J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Lett. 1971, 2845.
 [69] W. Ried, A. H. Schmidt u. H. Medem, noch unveröffentlicht.
 [70] a) M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3606 (1957); b) M. P. Cava, D. R. Napier u. R. J. Pohl, ibid. 85, 2076 (1963).
 [71] A. Fujino, K. Kusuda u. T. Sakan, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, 160 (1966).
 [72] W. Ried u. G. Isenbruck, Angew. Chem. 82, 807 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 793 (1970).
 [73] W. Ried u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 105, 337 (1972).

[74] W. Ried, W. Kuhn u. A. H. Schmidt, Angew. Chem. 83, 764 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 736 (1971).
 [75] B. Eistert u. A. Langbein, Liebigs Ann. Chem. 678, 78 (1964).
 [76] E. Grens u. G. Vanags, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis. Kim. Ser. 2, 233 (1963); Chem. Abstr. 60, 443 g (1964).
 [77] N. Obata u. T. Takizawa, Tetrahedron Lett. 1969, 3403.
 [78] N. Obata u. T. Takizawa, Chem. Commun. 1971, 587.
 [79] A. T. Blomquist u. E. A. La Lancette, J. Org. Chem. 29, 2331 (1964).
 [80] C. W. Bird, Chem. Commun. 1968, 1537.
 [81] F. M. Beringer u. R. E. K. Winter, Tetrahedron Lett. 1968, 6183.
 [82] R. C. De Selms, Tetrahedron Lett. 1969, 1179.
 [83] A. H. Schmidt u. W. Ried, Tetrahedron Lett. 1969, 2431.

Seit der Abfassung dieses Manuskriptes wurden folgende Arbeiten auf dem vorliegenden Gebiet veröffentlicht:

- a) Die Einwirkung von Basen auf 1-Hydroxy-2,3-diphenyl 2-cyclopropen-1-carbonsäureäthylester führt im Sinne einer reversiblen Benzilsäureumlagerung zum Diphenylcyclobutendion und eröffnet einen neuen Weg zur Klasse der Cyclobutendione. C. D. De Boer, Chem. Commun. 1972, 377.
 b) Über zwei neuartige Substitutionsreaktionen am Phenylcyclobutendion berichteten W. Ried, A. H. Schmidt, W. Kuhn u. A. Bierendempfel, Tetrahedron Lett. 1972, im Druck.
 c) Trimethylphosphit sowie Dimethylphosphit lassen sich an Diphenylcyclobutendion addieren, wobei das Vierringsystem erhalten bleibt. – P. R. Ortiz de Montellano u. P. C. Thorstenson, Tetrahedron Lett. 1972, 787.
 d) Die Synthese eines Thienocyclobutadiens durch Umsetzung von Diphenylcyclobutendion mit dem aus Dimethylthioäther- α,α' -bis(triphenylphosphoniumchlorid) gewonnenen Di-ylid gelang P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1022 (1972).
 e) Das Auftreten eines Diketens bei der Photolyse von Diphenylcyclobutendion wurde von O. L. Chapman, C. L. Mc. Intosh u. L. L. Barber, Chem. Commun. 1971, 1162, bestätigt.

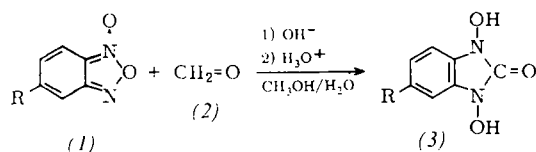
ZUSCHRIFTEN

Reaktion von Benzofuroxan mit Formaldehyd

Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Formaldehyd (2) reagiert mit Benzofuroxanen (1) in Gegenwart von Alkali exotherm zu den noch nicht bekannten *N,N'*-Dihydroxy-benzimidazolinonen (3).

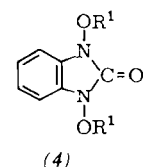


(3), R =	Zers.-P. [°C]	Farbe	Ausb. [%]
H	227	bläugelb	91
Cl	206	braunrot	65
CH ₃	209	gelb	80
CH ₃ O	153	gelb	62
COOH	260	gelb	76
H ₂ N-CO	220	gelbbraun	67

Reduktion von (3) mit Natriumdithionit führt zu den Benzimidazolinonen. An den Hydroxygruppen können

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

zahlreiche Umsetzungen durchgeführt werden (Alkylierung, Acetylierung, Addition von Isocyanaten und Acrylnitril). Man erhält Verbindungen des Typs (4).



- (a), R¹ = CH₃; Fp = 99 °C
 (b), R¹ = CO-CH₃; Fp = 91 °C
 (c), R¹ = CO-NH-C₆H₅; Fp = 183 °C
 (d), R¹ = CH₂-CH₂-CN; Fp = 172 °C

Bei der Oxidation von (3) mit PbO₂ oder beim Belichten von (3) in Tetrahydrofuran entsteht ein Radikal mit folgenden Aufspaltungsparametern:

$$a_N = 5.96 \text{ G}; a_{H_{2,3}} = 0.92 \text{ G}; a_{H_{1,4}} = 2.76 \text{ G} (= 3 \times a_{H_{2,3}}); a_{H_{OH}} = 0.18 \text{ G}; a_N' = 0.92 \text{ G} (= a_{H_{2,3}})$$

N,N'-Dihydroxy-benzimidazolinon (3), R = H:

136 g (1 mol) Benzofuroxan werden in 500 ml Methanol und 500 ml Wasser suspendiert und mit 100 g (1 mol) 30-proz. wässriger Formaldehydlösung versetzt. Dazu tropft man eine Lösung von 114 g (2 mol) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 100 ml Methanol. Durch Kühlen

hält man die Temperatur bei 40 bis 50°C. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird eine Stunde gerührt. Anschließend versetzt man die tiefröte 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.

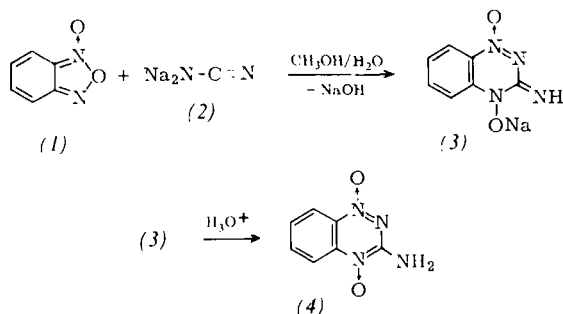
Eingegangen am 23. Mai 1972 [Z 680a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

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

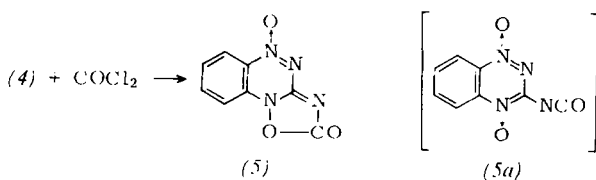
Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

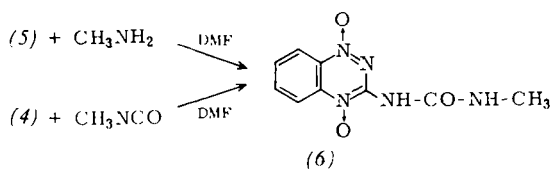
Dinatriumcyanamid (2) addiert sich in exothermer Reaktion an Benzofuroxan (1) unter Bildung des Natriumsalzes (3), das beim Ansäuern in das 3-Aminobenzo-1,2,4-triazin-1,4-dioxid (4) übergeht.



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.

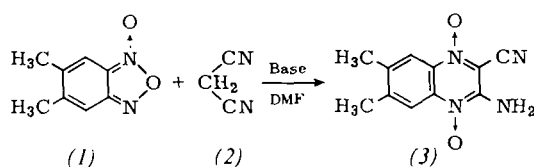
Eine neue Synthese des Lumichroms

Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

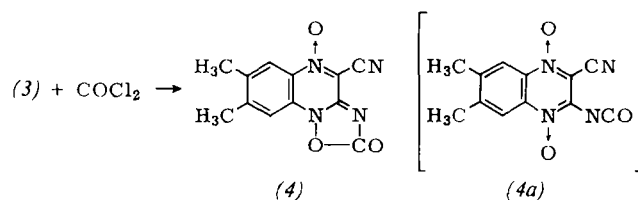
Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

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]chin-oxalin-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