

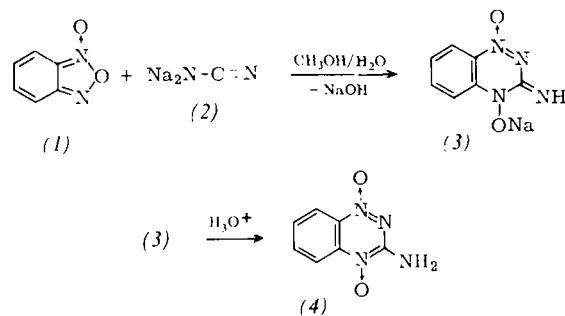
hält man die Temperatur bei 40 bis 50°C. Nach Beendigung der Hauptreaktion wird eine Stunde gerührt. Anschließend versetzt man die tiefrote Lösung mit 1 Liter Wasser und säuert mit 10-proz. Salzsäure an. Dabei scheiden sich 150 g (91%) blaßgelbe Kristalle von (3), R = H, ab, die nach dem Umkristallisieren 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.

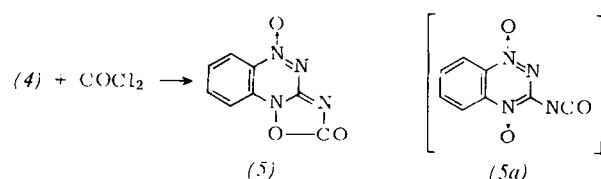
Einfache Synthese von 3-Aminobenzo-1,2,4-triazin-1,4-dioxid

Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

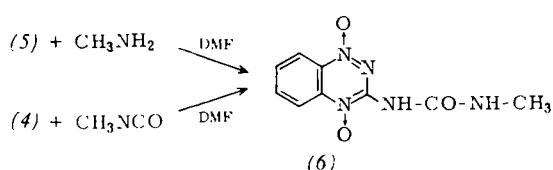
Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet
Dinatriumcyanamid (2) addiert sich in exothermer Reaktion an Benzofuroxan (1) unter Bildung des Natriumsalzes (3), das beim Ansäuern in das 3-Aminobenzo-1,2,4-triazin-1,4-dioxid (4) übergeht.



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.

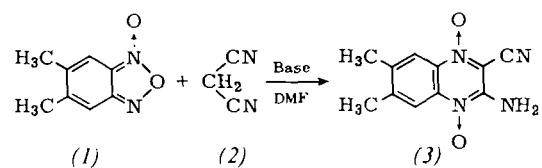
[1] I. C. Mason u. G. I. Tennant, J. Chem. Soc. (B) 1970, 911.

Eine neue Synthese des Lumichroms

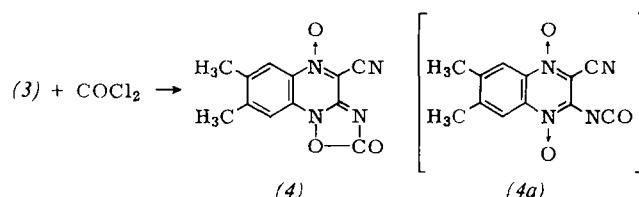
Von Florin Seng und Kurt Ley^[*]

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

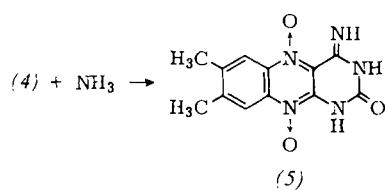


(3) mit Phosgen in Chlorbenzol bei 90°C führt zum 4-Cyano-7,8-dimethyl-2-oxo-1,2,4-oxadiazolo[2,3-a]chinoxalin-5-oxid (4), das sich bei der Umsetzung mit Nucleophilen wie das Isocyanat (4a) verhält.

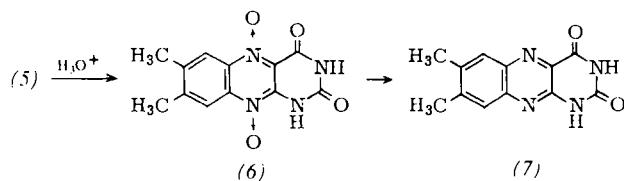


[*] Prof. Dr. K. Ley und Dr. F. Seng
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

So führt die Reaktion mit Ammoniak unter Addition und gleichzeitigem Ringschluß mit der Nitrilgruppe zum Iminobenzopteridin-5,10-dioxid (5).



Die saure Verseifung von (5) zu (6) und dessen Reduktion ergibt mit hoher Ausbeute das Lumichrom (7).



Die Strukturen der neuen Verbindungen (3) bis (6) wurden durch analytische und spektroskopische Untersuchungen gesichert.

2-Amino-3-cyano-6,7-dimethyl-chinoxalin-di-N-oxid (3):

164 g (1 mol) 5,6-Dimethylbenzofuroxan (1) und 70 g (1.05 mol) Malonsäuredinitril werden in 750 ml Dimethylformamid gelöst. Dazu tropft man innerhalb von 30 Minuten 25 g (0.25 mol) Triäthylamin. Durch Kühlen mit Eis hält man die Temperatur bei 25 bis 30 °C. Nach 1.5 Std. wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, und man erhält 160 g (70%) (3) als goldrote Kristalle, die nach dem Umlösen aus Dimethylformamid bei 253 °C unter Zersetzung schmelzen.

4-Cyano-7,8-dimethyl-2-oxo-1,2,4-oxadiazolo[2,3-a]-chinoxalin-5-oxid (4):

230 g (1 mol) (3) werden in 2 Liter Chlorbenzol suspendiert. In diese Suspension leitet man bei 80 bis 90 °C einen kräftigen Phosgenstrom. Dabei schlägt die Farbe von rot nach gelb um. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe des gelben Niederschlags auf Zusatz von Wasser keine Rotfärbung mehr zeigt. Durch Absaugen erhält man 239 g (93%) gelbe Kristalle von (4), die nach dem Umlösen aus DMSO bei 228 °C unter Zersetzung schmelzen.

4-Imino-7,8-dimethyl-benzopteridin-5,10-dioxid (5):

25.6 g (0.1 mol) (4) werden in 150 ml Dimethylformamid suspendiert und mit 20 g conc. Ammoniak versetzt. Nach 8 Std. saugt man ab und erhält 25 g (92%) gelb-braune Kristalle von (5), die nach dem Umlösen aus Dimethylformamid bei 360 °C unter Zersetzung schmelzen.

7,8-Dimethyl-benzopteridin-5,10-dioxid (6):

27.3 g (0.1 mol) (5) werden in 300 ml 20-proz. Schwefelsäure 8 Std. bei 80 °C gerührt. Durch Absaugen erhält man 21.5 g (77%) gelbe Kristalle von (6).

7,8-Dimethyl-benzopteridin (7), Lumichrom:

27.4 g (0.1 mol) (6) werden in 200 ml Methanol suspendiert und bei 70 °C tropfenweise mit einer Lösung von 60 g Natriumdithionit in 210 ml Wasser versetzt. Nach 5 Std.

wird abgekühlt und abgesaugt. Der erhaltene Niederschlag wird in Wasser ausgerührt, und man erhält 23.6 g (90%) Lumichrom (7) als gelbe Kristalle, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 354 °C (Lit. ^[3]: 360 °C) unter Zersetzung schmelzen.

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

[1] K. Ley, F. Seng, R. Nast, U. Eholzer u. R. Schubart, Angew. Chem. 81, 569 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 596 (1969).

[2] F. Seng, R. Nast u. K. Ley, Dtsch. Pat. Anm. P 16-70-743.0 (26. Aug. 1966); DOS 1670743.

[3] R. Kuhn, Chem. Ber. 67, 1826 (1934).

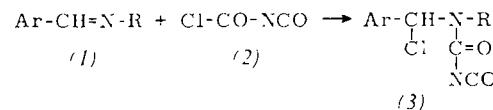
[4] F. B. Mallory, S. L. Manatt u. C. S. Wood, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5433 (1965).

N-Carbonylharnstoffe aus Azomethinen und N-Chlorcarbonyl-isocyanat

Von Hermann Hagemann und Kurt Ley^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Während Carbonsäureamide^[1], Carbamidsäureester^[2] und Amide^[3] mit Oxalylchlorid oder Phosgen in die entsprechenden Isocyanate übergeführt werden können, ist diese Reaktion an Harnstoffen nicht bekannt. Die neuartigen Isocyanate des Typs (3) (wasserklare, destillierbare Flüssigkeiten) konnten wir auf einfache Weise durch Addition von N-Chlorcarbonyl-isocyanat (2)^[4] an Schiffssche Basen (1) herstellen.



(3)	Ar	R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)
(a)	C ₆ H ₅	CH ₃	112/0.05	66
(b)	C ₆ H ₅	i-C ₃ H ₇	115/0.15	65
(c)	C ₆ H ₅	Cyclohexyl	142/0.07	15
(d)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	152/0.1	70
(e)	p-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	115/0.1	86

Durch das benachbarte Chloratom wird der basische Charakter des Amidstickstoffs geschwächt. Dies dürfte wesentlich zur Stabilität solcher N-Carbonylharnstoffe beitragen. Die Reaktivität gegenüber acylierbaren Verbindungen ist vergleichbar mit der von Alkoxy carbonyl-isocyanaten^[2].

Die Strukturen der Verbindungen sind durch ihre IR-Spektren [Valenzschwingungsbanden bei 1700 cm⁻¹ (C=O) und 2242 cm⁻¹ (N=C=O)], NMR-Spektren, die Ergebnisse der Elementaranalyse sowie durch chemische Umsetzungen gesichert.

Arbeitsvorschrift:

Zu 105.5 g (1 mol) N-Chlorcarbonyl-isocyanat (2) in 250 ml Chlorbenzol tropft man innerhalb ca. 45 Minuten bei 15

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