

bis 30°C 119 g (1 mol) der Schiffschen Base aus Benzaldehyd und Methylamin. Es wird 3 Std. bei ca. 25°C gerührt, das Chlorbenzol im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält 148 g (66%) (3a) als farbloses Öl vom Kp=112°C/0.05 Torr.

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

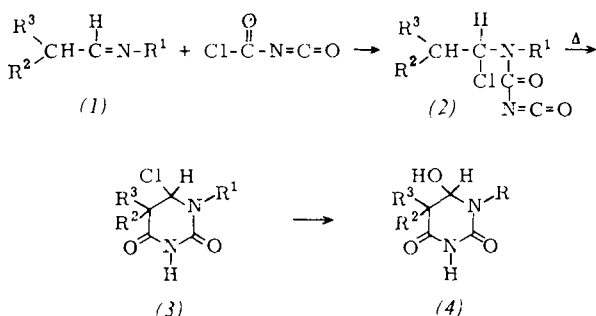
- [1] A. J. Speziale u. L. R. Smith, J. Org. Chem. 27, 3742 (1962).
[2] A. J. Speziale, L. R. Smith u. J. E. Fedder, J. Org. Chem. 30, 4306 (1965); W. Klebert u. E. Müller, DOS 1518806 (21. Aug. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.
[3] L. J. Samaraj, N. A. Bondor u. G. J. Derkatsch, Angew. Chem. 79, 897 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 864 (1967).
[4] H. Hagemann, Angew. Chem. 83, 906 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 832 (1971).

Cyclisierung von Azomethinen mit N-Chlorcarbonyl-isocyanat

Von Hermann Hagemann und Kurt Ley^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Schiffsche Basen aromatischer Aldehyde addieren N-Chlorcarbonyl-isocyanat^[2] unter Erhaltung der Isocyanatgruppe^[1]. Verbindungen des Typs (2) entstehen auch bei der Umsetzung von Azomethinen (1) mit N-Chlorcarbonyl-isocyanat.



	R ¹	R ²	R ³	(3), Fp (°C)	(3), Ausb. (%)	(4), Fp (°C)	(4), Ausb. (%)
(a)	Cyclohexyl	CH ₃	CH ₃	198	92	213	92
(b)	Cyclohexyl	—CH ₂ —CH=CH—(CH ₂) ₂ —		211	91	213	98
(c)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	205–207	57	180	66
(d)	CH ₃	—CH ₂ —CH=CH—(CH ₂) ₂ —		190	44	192	60
(e)	Benzyl	CH ₃	CH ₃	86–88	70	204	39
(f)	i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	161–163	78	203	92

Bei Derivaten des disubstituierten Acetaldehyds bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des Isocyanats (2) stehen. Es erfolgt schon bei vorsichtigem Erwärmen (ca. 90°C) eine rasche Cyclisierung zu 6-Chlorpyrimidin-2,4-dionen (3).

Diese Heterocyclen sind wie die offenkettigen Analoga^[3] am C-Atom 6 leicht nucleophil substituierbar. Erhitzen mit Wasser oder Wasser/Äthanol führt in glatter Reaktion zu (4).

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

Die Struktur der Verbindungen ist durch IR- und NMR-Spektren sowie durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gesichert.

Arbeitsvorschriften:

153 g (1 mol) des Aldimins aus Isobutyraldehyd und Cyclohexylamin werden in 600 ml Chlorbenzol bei 20 bis 30°C (Kühlung!) zu einer Lösung von 105.5 g (1 mol) N-Chlorcarbonyl-isocyanat in 200 ml Chlorbenzol getropft. Das Gemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gehalten und unter langsamer Erwärmung eine Stunde bei 90°C gerührt, wobei der größte Teil des Produktes ausfällt. Nach Abkühlung erhält man 190 g der Verbindung (3a) als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 198°C. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 47 g (3a) isolieren.

100 g (0.46 mol) (3f) werden aus 500 ml Wasser umkristallisiert. Man erhält 84 g (92%) des Dihydrobarbiturats (4f) vom Schmelzpunkt 203°C.

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

- [1] H. Hagemann u. K. Ley, Angew. Chem. 84, 1062 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 11 (1972).
[2] H. Hagemann, Angew. Chem. 83, 906 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 832 (1971).
[3] a) E. Cherbuliez u. E. Feer, Helv. Chim. Acta 5, 678 (1922); b) H. Hellmann, Angew. Chem. 69, 466 (1957).

Sechsgliedrige mesoionische „Aromaten“

Von Hermann Hagemann und Kurt Ley^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei den fünfgliedrigen mesoionischen Heterocyclen vom Typ der Sydnone sind die Stellung und Art der Heteroatome in weiten Grenzen variiert worden^[1]. Sechsgliedrige Vertreter dieser Stoffklasse sind nur wenig bekannt^[2]. Zu (3), einem Abkömmling der Imidodicarbonsäure, gelangten wir durch Umsetzung von N-Chlorcarbonyl-isocyanat^[3] mit den trisubstituierten Thioharnstoffen (1) und

Dehydrochlorierung der primär entstehenden salzartigen Verbindungen (2).

Vorbehalte bezüglich des aromatischen Charakters, wie sie für die fünfgliedrigen mesoionischen Aromaten vom Typ (4)^[4] diskutiert wurden^[1], dürften auch für (3) zu machen sein. Das Photoelektronenspektrum^[5] von (3) zeigt zwei Signale für die drei N-Atome im Intensitätsverhältnis 2:1 [= (Zahl der N-Atome mit positiver Partialladung): (Zahl der N-Atome mit negativer Partialladung)],

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