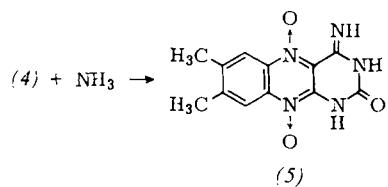
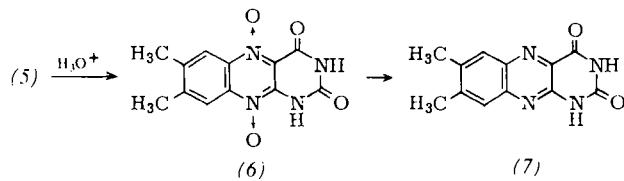


So führt die Reaktion mit Ammoniak unter Addition und gleichzeitigem Ringschluß mit der Nitrilgruppe zum Iminobenzopteridin-5,10-dioxid (5).



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 Rotsfärbung 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.

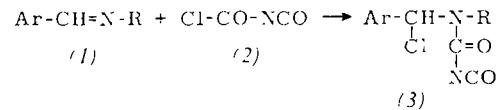
- [1] K. Ley, F. Seng, R. Nast, U. Eholzer u. R. Schubart, Angew. Chem. 81, 569 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 596 (1969).
 - [2] F. Seng, R. Nast u. K. Ley, Dtsch. Pat. Anm. P 16-70-743.0 (26. Aug. 1966); DOS 1670743.
 - [3] R. Kuhn, Chem. Ber. 67, 1826 (1934).
 - [4] F. B. Mallory, S. L. Manatt 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} ($\text{C}=\text{O}$) und 2242 cm^{-1} ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)], 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

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 Ölumpenvakuum 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.

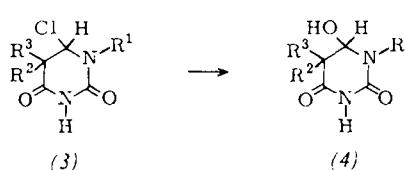
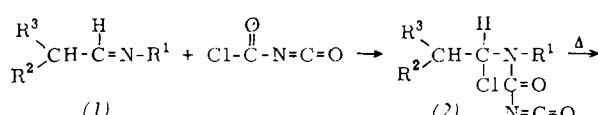
- [1] A. J. Speziale u. L. R. Smith, J. Org. Chem. 27, 3742 (1962).
- [2] A. J. Speziale, L. R. Smith u. J. E. Fedder, J. Org. Chem. 30, 4306 (1965); W. Klebert u. E. Müller, DOS 1518806 (21. Aug. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.
- [3] L. J. Samaraj, N. A. Bondor u. G. J. Derkatsch, Angew. Chem. 79, 897 (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^[12] unter Erhaltung der Isocyanatgruppe^[11]. 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	198	92	213	92
(b)	Cyclohexyl	—CH ₂ —CH=CH—(CH ₂) ₂ —	211	91	213	98
(c)	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	86–88	70	204	39
(f)	i-C ₃ H ₇	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*).

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^[11]. Sechsgliedrige Vertreter dieser Stoffklasse sind nur wenig bekannt^[2]. Zu (*3*), einem Abkömmling der Imidodicarbonsäure, gelangten wir durch Umsetzung von N-Chlorcarbonyl-isocyanat^[13] 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^[11], 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