

bis 30°C 119 g (1 mol) der Schiffchen 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.

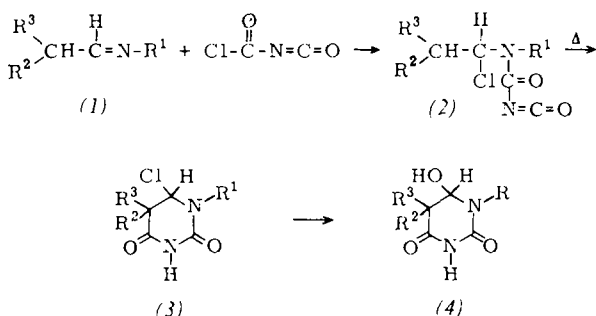
- [1] A. J. Speziale u. L. R. Smith, J. Org. Chem. 27, 3742 (1962).
[2] A. J. Speziale, L. R. Smith u. J. E. Fedder, J. Org. Chem. 30, 4306 (1965); W. Klebert u. E. Müller, DOS 1 518 806 (21. Aug. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.
[3] L. J. Samaraj, N. A. Bondor u. G. J. Derkatsch, Angew. Chem. 79, 897 (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^[*]

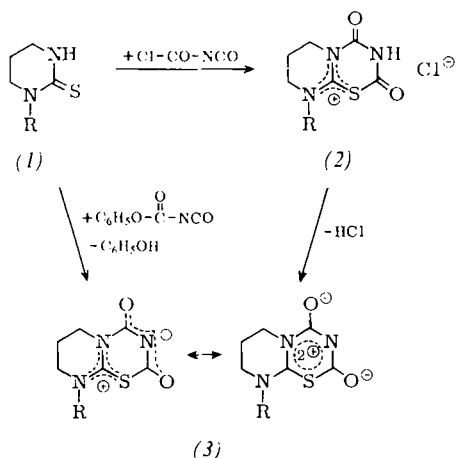
Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

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).

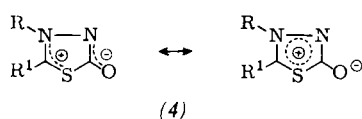
Vorbehalte bezüglich des aromatischen Charakters, wie sie für die fünfgliedrigen mesoionischen Aromaten vom Typ (4)^[4] diskutiert wurden^[1], dürften auch für (3) zu machen sein. Das Photoelektronenspektrum^[5] von (3) zeigt zwei Signale für die drei N-Atome im Intensitätsverhältnis 2:1 [= (Zahl der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

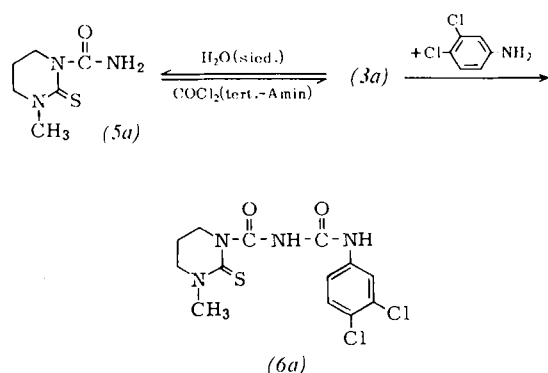


(3a), R = CH₃, Fp = 210–211 °C
 (3b), R = i-C₃H₇, Fp = 190 °C
 (3c), R = n-C₄H₉, Fp = 114 °C
 (3d), R = Cyclohexyl, Fp = 208 °C

während die vier Stickstoffatome eines Monothiotriurets vom Typ (6a) nur ein Signal erzeugen. Dieser Befund deutet auf die starke Ladungstrennung hin, wie sie für mesoionische Heterocyclen typisch ist.



Erhitzen einer wässrigen Lösung von (3a) zum Sieden führt unter Ringöffnung zum Monothiobiuret (5a), Fp = 152–155 °C, das mit Phosgen in Gegenwart eines tert. Amins wieder zu (3a) cyclisiert. 3,4-Dichloranilin reagiert mit (3a) schon bei ca. 20 °C zum Monothiotriuret (6a), Fp = 163 °C. Aus (1a) und Phoxycarbonyl-isocyanat in siedendem Toluol läßt sich (3a) auch in Abwesenheit einer tert. Base herstellen.



Arbeitsvorschriften:

Zu einer Lösung von 10.5 g (0.1 mol) *N*-Chlorcarbonyl-isocyanat in 60 ml Methylenchlorid werden unter Kühlung 11.6 g (0.1 mol) (1a), gelöst in 40 ml Methylenchlorid, gegeben. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Fp = 222 °C, Ausbeute: 19.5 g (95%) (2a).

Zu 12.1 g (0.1 mol) *N,N*-Dimethylanilin in 50 ml Methanol tropft man unter Kühlung 22.15 g (0.1 mol) (2a) in 50 ml

Wasser. Der weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Fp = 210–211 °C, Ausbeute: 13 g (70%) (3a).

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

[1] M. Ohta u. H. Kato in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics. Academic Press, New York, London 1969, Bd. I.

[2] a) Th. Kappe u. N. Lube, Angew. Chem. 83, 967 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 925 (1971); b) Th. Kappe u. N. Lube, Mh. Chem. 102, 781 (1971); c) R. M. Moriarty, J. M. Kliegman u. R. B. Desai, Chem. Commun. 1967, 1045.

[3] H. Hagemann, Angew. Chem. 83, 906 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 832 (1971).

[4] R. Grashey, M. Baumann u. N. D. Lubos, Tetrahedron Lett. 1968, 5877.

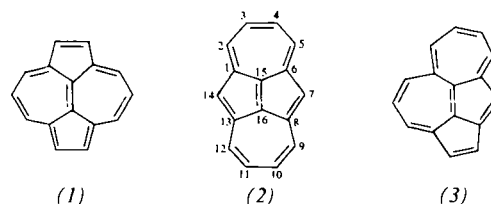
[5] H. G. Fitzky, D. Wendisch u. R. Holm, Angew. Chem. 84, 1037 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 11 (1972).

Dicyclohepta[cd,gh]pentalen, ein neues Pyren-Isomeres^[**]

Von Henning Reel und Emanuel Vogel^[*]

Herrn Professor Otto Bayer zum 70. Geburtstag gewidmet

Für die drei nicht-alternierenden, nur aus fünf- und sieben-gliedrigen Ringen aufgebauten Pyren-Isomeren Dicyclohepta[ef,kl]heptalen (1), Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (2) und Pentaleno[2,1,6-def]heptalen (3), denen mit Pyren gemeinsam ist, daß sie Kekulé-Strukturen mit einem peripheren 14 π -Hückel-System und einer zentralen Doppelbindung besitzen, ergeben sich aus HMO-Rechnungen^[1] die relativ hohen Resonanzenergien (R_E) von 6.05 β , 6.03 β bzw. 5.95 β (Pyren: R_E = 6.51 β). Im Einklang hiermit sind das jüngst auf zwei Wegen synthetisierte (1)^[2] und das schon länger bekannte 9-Methylderivat von (3)^[3] thermodynamisch stabile, das Attribut aromatisch verdienende Kohlenwasserstoffe. Das bisher noch ausstehende Pyren-Isomere (2) – seit Jahren Gegenstand synthetischer Bemühungen^[4] und quantenmechanischer Berechnungen^[1,4–8] – konnte jetzt im hiesigen Arbeitskreis gewonnen werden.



Dicyclohepta[cd,gh]pentalen (2) erregte unser Interesse, da es als Stammkörper der einen Anthracen-Perimeter aufweisenden überbrückten [14]Annulene 1,6;8,13-Äthandiyliiden-[14]annulen (4)^[9], 1,6;8,13-Propandiyliiden-[14]annulen^[10], 1,6;8,13-Butandiyliiden-[14]annulen^[11] usw. zu betrachten ist^[8,12]. Wie leicht ersichtlich, geht die genannte Reihe von [14]Annulenen aus der obigen Kekulé-Struktur von (2) dadurch hervor, daß deren formale zentrale Doppelbindung durch die $>\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}<$ -Gruppierung mit $n = 0, 1, 2$ usw. ersetzt wird. Bei dem kürzlich

[*] Dr. H. Reel und Prof. Dr. E. Vogel
 Institut für Organische Chemie der Universität
 5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[**] Die für (2) gewählte Bezifferung ist aus Vergleichsgründen auf die der überbrückten [14]Annulene mit Anthracen-Perimeter abgestimmt.