

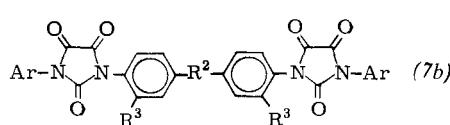
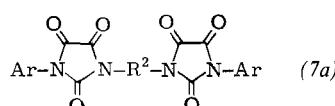
dine (3). Besonders geeignete Katalysatoren sind Triäthylamin, Tributylamin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Der frei werdende Alkohol ROH reagiert mit dem Isocyanat zum Urethan (4). Die erwarteten Harnstoff-Derivate (5) konnten selbst unter mildesten Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden. Dies legt nahe, daß als instabile Zwischenstufe das Halbacetal (6) auftritt.

Die Substituenten von (3) lassen sich weitgehend variieren (Tabelle 1). Reaktive Isocyanate setzen sich bereits bei 10–20 °C in exothermer Reaktion zu (3) um. N-Alkyl- und N-Cycloalkyl-oxamidsäureester liefern unter den beschriebenen Bedingungen keine Verbindungen (3).

Tabelle 1. 1,3-Disubstituierte 2,4,5-Trioxoimidazolidine (3).

Ar	R ¹	Fp [°C]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	n-C ₈ H ₁₇	67	65
4-C ₆ H ₅ -N=N-C ₆ H ₄	n-C ₈ H ₁₇	152	68
C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	149	67
4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	209	72
4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	136	78
3-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	183	84
3-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	193	69
4-C ₆ H ₅ -N=N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	200	98
2-Pyridyl	C ₆ H ₅	163	91
4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	124	95
4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	224	89
4-CH ₃ CO-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	212	67
9,10-Dioxo-9,10-dihydro-2-anthryl	3-Cl-C ₆ H ₄	269	96
4-CH ₃ SO ₂ -3-Cl-C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	251	96
1-Naphthyl	4-Cl-C ₆ H ₄	248	81
3-CF ₃ -C ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	231	89

(3) und (4) lassen sich bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner und Lösungsmittel ohne Schwierigkeiten trennen. Die Auswahl an Reaktionspartnern ist dadurch erheblich vergrößert, daß (3) mit aromatischem R¹ sowohl aus Ar-NH-CO-COOR + R¹-NCO als auch aus R¹-NH-CO-COOR + Ar-NCO aufgebaut werden kann. Wenn R¹ aliphatisch oder cycloaliphatisch ist, gelingt die Trennung wegen der großen Löslichkeitsunterschiede von (3) und (4) ohnehin leicht.



Nach der gleichen Methode lassen sich die bisher nicht bekannten Verbindungen (7) mit zwei 2,4,5-Trioxoimidazolidinringen synthetisieren (Tabelle 2)^[1]. Hohe Schmelzpunkte und geringe Löslichkeit kennzeichnen diese Verbindungsklasse. Ihre Darstellung gelingt besonders leicht in Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon.

Durch Umsetzung von Diisocyanaten mit N,N'-Arylen-dioxamidsäureestern können Poly-2,4,5-trioxoimidazolidine erhalten werden^[2], die sich durch hohe Thermostabilität, Elastizität und Oberflächenhärté auszeichnen.

Tabelle 2. Bis(3-aryl-2,4,5-trioxoimidazolidinyl)arene (7a) und (7b).

Ar	—R ² — [a]	R ³	Fp [°C]	Ausb. [%]
(7a)				
3-Cl-C ₆ H ₄	—1,3-C ₆ H ₄ —		318–320	94
3-Cl-C ₆ H ₄	—1,4-C ₆ H ₄ —		360	95
(7b)				
C ₆ H ₅	—	CH ₃	315	90
C ₆ H ₅	—CH ₂ —	H	276	86
C ₆ H ₅	—O—	H	282–284	91
C ₆ H ₅	—SO ₂ —	H	360	85
3-Cl-C ₆ H ₄	—	H ₃ CO	312–314	82
3-Cl-C ₆ H ₄	—	H	360	90
3-Cl-C ₆ H ₄	—CH ₂ —	H	272	94
3-Cl-C ₆ H ₄	—1,4-O-C ₆ H ₄ —O—	H	316	80
2-Cl-C ₆ H ₄	—CH ₂ —	H	256	65
3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	—O—	H	295–297	92

[a] Striche in dieser Spalte sind als Valenzstriche aufzufassen: Es liegen Biphenyl-Derivate vor.

1,3-Diphenyl-2,4,5-trioxoimidazolidin

193 g N-Phenyl-oxamidsäure-äthylester (1 mol) und 238 g Phenylisocyanat (2 mol) werden mit 1000 ml wasserfreiem Benzol bei 25 °C verrührt und unter guter Kühlung mit 3 ml Triäthylamin versetzt. Die Temperatur steigt auf etwa 50 °C. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wird mit 700 ml Ligroin verdünnt und auf 15 °C abgekühlt. Das Kristallisiert wird abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und bei 100 °C im Vakuum getrocknet; Ausbeute 231 g (87%). Fp = 204 °C (lit.: 204 °C). Aus der Mutterlauge konnte neben weiterer Trioxoverbindung lediglich Phenylcarbamidsäure-äthylester (Fp = 52 °C) isoliert werden. Beide Verbindungen wurden durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert.

Eingegangen am 27. Juli 1973 [Z 902]

[1] J. Reese u. K. Kraft, DOS 1916932 (1969), Reichhold-Albert-Chemie.

[2] G. Schade u. W. Blaschke, DOS 1770146 (1968), Dynamit Nobel; J. Reese u. K. Kraft, DOS 1920845 (1969), 2030233 (1970) u. 2139005 (1971), alle Reichhold-Albert-Chemie.

[3] H. Biltz u. E. Töpp, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 1399 (1913).

Synthese von 4-Mercapto-2-azetidinonen mit α-Isopropylidenacetat-Funktionen am Stickstoff

Von Rudolf Lattrell^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

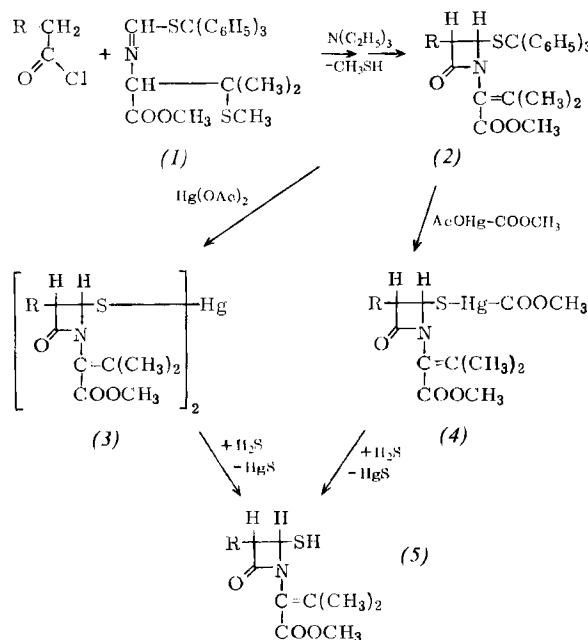
4-Mercapto-2-azetidinone (4-Mercapto-β-lactame) mit α-Isopropylidenacetat-Funktionen am Stickstoff, die seit langem als Zwischenstufen sowohl bei Abbaureaktionen von Penicillinen als auch bei der Biosynthese von Penicillinen und Cephalosporinen diskutiert werden^[1], sind bisher nicht beschrieben worden. Wir fanden jetzt eine allgemeine Synthese für 4-Mercapto-2-azetidinone^[2], insbesondere auch für die Titelverbindungen vom Typ (5).

Ausgangsverbindungen sind die cis- oder trans-4-Tritylthio-2-azetidinone (2), die ausgehend vom Cystein-Derivat (1) und substituierten Acetylchloriden dargestellt wurden. Unter milden Bedingungen konnte Methanethiol aus den Primärprodukten der β-Lactamsynthese abgespalten werden^[2,3].

[*] Dr. R. Lattrell
Farwerke Hoechst AG
6230 Frankfurt (Main) 80

Die Tritylthioazetidinone (2) reagieren mit Quecksilber(II)-acetat bzw. mit Methoxycarbonylquecksilberacetat bei Raumtemperatur in Methanol in guten Ausbeuten zu den Quecksilberthio-azetidinonen vom Typ (3) bzw. (4). Diese relativ unpolaren Verbindungen lassen sich durch Chromatographie über Kieselgel unzersetzt reinigen.

Mit Schwefelwasserstoff in inertnen Lösungsmitteln reagieren (3) und (4) bereits in der Kälte momentan unter Abscheidung von Quecksilbersulfid. Dabei bilden sich quantitativ die relativ stabilen 4-Mercapto-2-azetidinone (5).



Die Struktur der Verbindungen (5) (Tabelle 1) wurde durch IR- ($3.9 \mu\text{m}$ (SH), $5.6 \mu\text{m}$ (Lactam-CO)) und NMR-Spektren (das SH-Proton tritt als Dublett mit $J=8 \text{ Hz}$ im Bereich von $\delta=2 \text{ ppm}$ auf), bei kristallinen Verbindungen auch durch Elementaranalyse bestätigt.

Tabelle 1. Aus (2) über (3) oder (4) dargestellte Mercapto-azetidinone (5).

R	Konfiguration	(5)		(3) oder (4)		
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Fp [°C]	Ausb. [%]	
a	N_3	cis	100	Öl	(3) amorph	70
b	N_3	trans	100	Öl	(3) amorph	68
c	Phthalimido	cis	80	160–162	(3) 228 (Zers.)	80
d	Phthalimido	trans	98	155–156	(4) 180 (Zers.)	96
e	Phenyl-acetamido	cis	100	105–107	(4) amorph	83

cis-2-(2-Methoxycarbonylquecksilberthio-4-oxo-3-phenylacetamido-1-azetidinyl)-3-methylcrotonsäuremethylester (4e)

2.95 g (5 mmol) *cis*-(2e)^[3] und 3.2 g (10 mmol) Methoxycarbonylquecksilberacetat^[4] werden in 50 ml Methanol und 10 ml Methylenechlorid 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten mit Wasser und Methylenechlorid wird der ölige Rückstand der organischen Phase über Kieselgel (Woelm, 0.02–0.5 mm, desaktiviert mit 10% Wasser, $2.5 \times 110 \text{ cm}$ -Säule) mit Äthylacetat/Cyclohexan 2:1 chromatographiert. (4e), $R_F=0.19$, wird als amorpher Schaum eluiert. Ausbeute 2.5 g (83%).

cis-2-(2-Mercapto-4-oxo-3-phenylacetamido-1-azetidinyl)-3-methylcrotonsäuremethylester (5e)

Durch eine Lösung von 0.6 g (1 mmol) (4e) in 10 ml Methylenechlorid von 0°C wird während 4 h ein schwacher Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Anschließend wird vom ausgefallenen Quecksilbersulfid abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der harzige Rückstand (0.36 g, Ausb. quantitativ) ist reines (5e). Nach Lösen in Benzol und Kühlen auf 10°C erhält man farblose Kristalle vom Fp = 105–107 °C.

Ein eingegangen am 28. September 1973 [Z 914]

[1] Zusammenfassung: a) D. H. R. Barton, Pure Appl. Chem. 33, 1 (1973); b) E. H. Flynn: Cephalosporins and Penicillins. Chemistry and Biology. Academic Press, New York 1972; c) R. D. G. Cooper u. D. O. Spry in [1b], S. 225, 234, 242; K. Heusler in [1b], S. 264f.; P. A. Lemke u. D. R. Brannon in [1b], S. 385.

[2] R. Lattrell, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] R. Lattrell u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 1973, im Druck.

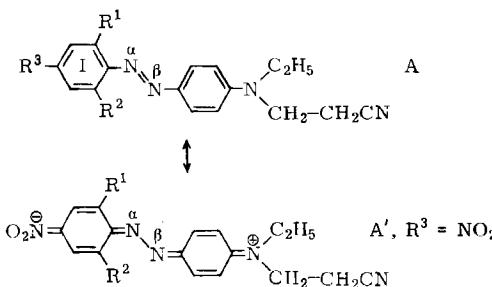
[4] W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 2864 (1913).

Sterische Hinderung bei stark polaren 2,6-disubstituierten Azobenzolen

Von Ernst Hoyer, Rudolf Schickflüß und Willi Steckelberg^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Azobenzole vom Typ A sind technisch interessante Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern, wobei durch Substitution in 2-, 4- und 6-Stellung des Ringes I Farbtöne von gelb bis violett erhalten werden können. Um die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe zu klären, wurden die Substituenten R^1 , R^2 und R^3 systematisch



variiert und die Absorptionsspektren der erhaltenen Farbstoffe (1)–(33) im Bereich der langwelligen $\pi-\pi^*$ -Bande, die Farbton und Farbstärke der Verbindungen bestimmt, gemessen.

Es ist bekannt, daß *trans*-Azobenzol planar ist^[1] und daß Substituenten in 2-Stellung zur Azobrücke durch sterische Hinderung zu einer Verdrillung des substituierten Phenylringes gegenüber der $-N=N-$ -Bindung führen können^[2–5]. Diese Arbeiten, die sich im wesentlichen auf wenig polare, durch Methylgruppen und Halogenatome symmetrisch substituierte Azobenzole beziehen, lassen aber keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen sterischer Hinderung und Lage der $\pi-\pi^*$ -Bande erkennen.

Wir fanden, daß diese Bande bei stark polaren Verbindungen des Typs A, $R^3 = NO_2$, durch sterische Hinderung besonders beeinflußt wird, wenn R^1 und R^2 Halogen oder

[*] Dr. E. Hoyer, Dr. R. Schickflüß und Dr. W. Steckelberg
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80