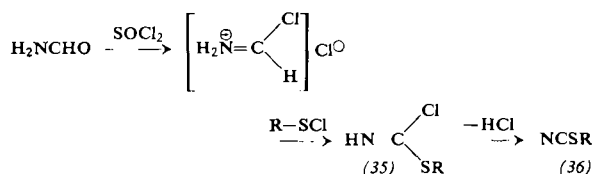


Läßt man nämlich an Stelle eines monosubstituierten Formamids unsubstituiertes Formamid auf eine Lösung von Sulphenylchlorid in Thionylchlorid einwirken, so spaltet sich am Ende der Reaktion aus dem Iminokohlensäure-thioester-chlorid (35) nochmals Chlorwasserstoff ab, wobei sich das Rhodanid (36) bildet [31].



Beispiel:

Man löst 16 g Pentachlorbenzol-sulphenylchlorid in 70 ml Thionylchlorid und tropft in diese Lösung bei 10–15 °C 3 g Formamid ein. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung zum Sieden erhitzt und das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Als Rückstand hinterbleiben 15 g Pentachlorphenylrhodanid, Fp = 180–182 °C.

Nach diesem Verfahren wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Rhodanide hergestellt.

Tabelle 4. Aus Formamid mit Thionylchlorid und Sulphenylchloriden hergestellte Rhodanide

Rhodanid	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Ausb. [%]
Äthyl-	35–36/10		61 [34]
Chlormethyl-	65–67/11		31 [35]
1.3.3.3-Tetrachloräthyl-	108–110/11		29
Phenyl-	100–103/11		81
4-Chlorphenyl-	131–134/10	36–37	87

Für Anregungen bei unseren Untersuchungen danke ich Herrn Dir. Dr. R. Wegler recht herzlich. Fräulein Dr. D. Lauerer schulde ich Dank für Aufnahme der Spektren sowie Herrn Dr. H. Herlinger für die Diskussion der Reaktionsmechanismen. Eingegangen am 23. Mai 1962 [A 238]

[34] Bezogen auf Diäthyldisulfid.

[35] Bezogen auf Dimethyldisulfid.

Reaktionen acylierter Aldehydaminale mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

VON DR. R. MERTEN UND DR. GERHARD MÜLLER

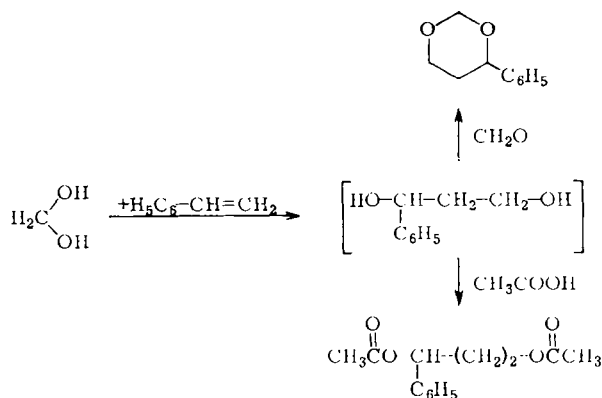
WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. Dr. h.c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Acylierte Aldehydaminale addieren sich an Styrol zu acylierten 1-Phenyl-propan-1.3-diaminen. Mit konjugierten Dienen entstehen N-acylierte Tetrahydropyridine. Einige Reaktionen der neuen N-Acylamine werden beschrieben.

1. Einleitung

Die Anlagerung von Aldehyden an Olefine wurde 1917 von H. J. Prins [1] beschrieben und danach in zahlreichen Arbeiten untersucht [2]. Aus Formaldehyd und

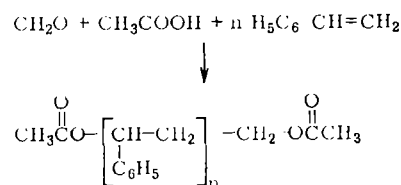


[1] H. J. Prins, Chem. Weekblad 14, 932 (1917); Proc. Acad. Sci. Amsterdam 22, 51 (1919); J. chem. Soc. (London) 118, 1, 42 (1920); Chem. Abstr. 14, 1662 (1920).

[2] Zusammenfassung: E. Arundale u. L. A. Mikeska, Chem. Reviews 51, 505 (1952).

Styrol bildet sich formal durch Addition des Aldehydhydrates primär das 1-Phenyl-propan-1.3-diol, das mit weiterem Formaldehyd zu 4-Phenyl-1.3-dioxan, in Gegenwart von Essigsäure zu 1-Phenyl-propan-1.3-diol-diacetat reagiert.

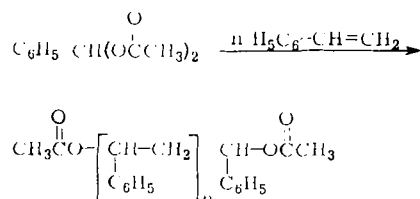
Als Zwischenstufe der Addition wird ein Carbenium-Oxonium-Ion $[\text{CH}_2\text{-OH}]^{(+)}$ angenommen [2, 3], das durch Angriff auf das Styrol die Addition einleitet. Durch Verwendung von überschüssigem Styrol kann auf diese Weise eine kationische Telomerisation angestoßen werden, die zur Bildung einer homologen Reihe von α,ω -Dioldiacetaten führt [4]:



[3] Siehe auch J. Colonge u. K. Robert, Bull. Soc. chim. France 1960, 463.

[4] D. D. Coffman u. E. L. Jenner, J. Amer. chem. Soc. 76, 3685 (1954); US.-Pat. 2555918 (1951).

Wir haben uns gleichfalls [5] mit diesen Telomerisationsreaktionen befaßt und zur Vermeidung von Nebenreaktionen durch Wasser und freie Essigsäure an Stelle einer Mischung aus Aldehyd und Carbonsäure geminale Diacrylate eingesetzt. Die Umsetzung von Benzaldiacetat (hergestellt aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid) mit Styrol ergibt in Gegenwart katalytischer Mengen wasserfreier Säure in glatter Reaktion und mit hoher Ausbeute 1,3-Diphenyl-propan-1,3-diol-diacetat ($n-1$). Mit größeren Styrolmengen erhält man die telomeren α,ω -Diacetate ($n > 1$):

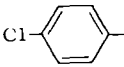
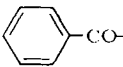
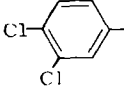
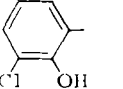
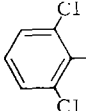
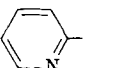
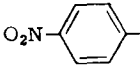


Diese Arbeiten führten dazu, Stickstoffanaloga der Aldehyddiacrylate, die acylierten Aldehydaminale, für ähnliche Additionsreaktionen einzusetzen, um so zu acylierten α,ω -Diaminen zu gelangen. Als Acylrest erwies sich in Vorversuchen der Alkoxy-carbonylrest als besonders geeignet. Daher haben wir die 1,1-Biscarbamidessäureester $\text{R}-\text{CH}(\text{NHCOOR}')_2$ in den Vordergrund unserer Untersuchungen gestellt [5a].

Die Herstellung dieser Biscarbamidessäureester ist bekannt [6]. Sie können z. B. aus Aldehyd und Carbamidessäureestern oder aus Malonsäurediaziden durch Curtius-Abbau erhalten werden. Das bevorzugte angewendete Verfahren besteht in der Kondensation von Aldehyden mit Carbamidessäureester in Gegenwart eines sauren Katalysators und in Lösungsmitteln, z. B. Benzol oder Äthylenchlorid. Das Reaktionswasser wird azeotrop mit dem Lösungsmittel unter Verwendung einer Wasserfalle abdestilliert. Als Katalysator verwendeten wir 1–2 Mol-% Bortrifluoridätherat. Basische Aldehyde können als Salze, z. B. als Sulfate, eingesetzt werden.

Die so erhaltenen Lösungen oder Suspensionen von 1,1-Biscarbamidessäureestern wurden ohne Isolierung weiter umge-

Tabelle 1. Biscarbamidessäureester vom Typ $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$

R	Fp [°C]	R	Fp [°C]
	207		168
	207		192
	108		149
	204		

[5] R. Merten, DBP 1115458 (1960/1961).

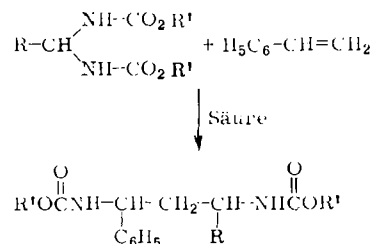
[5a] Anmerkung bei der Korrektur: Weitere Einzelheiten zu den im vorliegenden Beitrag beschriebenen Umsetzungen können folgenden Patentschriften entnommen werden: R. Merten, Belg. Pat. 608904, 611643 (1962).

[6] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, Bd. 7/1, S. 481 (1954); Bd. 8, S. 147 (1952).

setzt. Einige Biscarbamidessäureester wurden mit nahezu quantitativer Ausbeute isoliert. Beispiele sind in Tabelle 1 beschrieben.

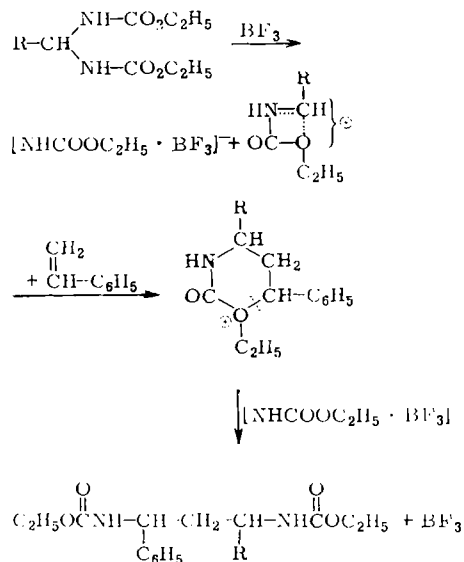
2. Umsetzung von 1,1-Biscarbamidessäureestern mit Styrol

Die Addition der 1,1-Biscarbamidessäureester an Styrol führt in Gegenwart von wasserfreien Lewisäuren, besonders Bortrifluorid, zu N,N'-Bisalkoxy-carbonyl-1-phenyl-propan-1,3-diaminen.



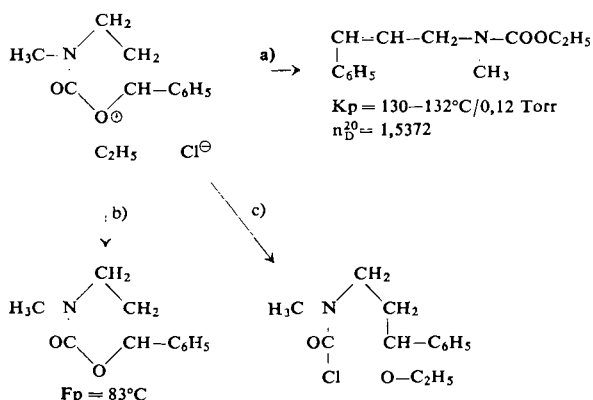
Mit überschüssigem Styrol entstanden keine Telomeren.

Das Produkt dieser Addition entspricht formal den monomeren Anlagerungsprodukten von Aldehydhydraten und Aldehyddiacrylaten an Styrol. Für den Reaktionsablauf nehmen wir jedoch folgenden, andersartigen Mechanismus an: Unter der Einwirkung der Lewisäure wird aus dem 1,1-Biscarbamidessäureester unter Abspaltung eines Carbamidester-Anions ein Carbenium-Immonium-Ion gebildet, das sich zusätzlich über eine Oxonium-Struktur stabilisieren kann. In dieser Oxonium-Form kann es das Styrol zu einem Oxoniumsalz addieren. Das Oxoniumsalz wird dann durch das stark nucleophile Carbamidester-Anion unter Regenerierung des Katalysators zum N,N'-Bisalkoxy-carbonyl-1-phenyl-propan-1,3-diamin gespalten.



Dieser Mechanismus steht in Übereinstimmung mit dem Fehlen telomerer Additionsprodukte. Das intermediäre Auftreten eines Oxoniumsalzes wird durch spätere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht, in denen das stark nucleophile Carbamidester-Anion durch das nur wenig nucleophile Chlorid-Anion ersetzt und hierdurch eine Spaltung des Oxoniumsalzes durch das Anion vermieden wurde: Die Umsetzung von N-Chlormethyl-N-methyl-carbamidessäureäthylester mit Styrol führt in Gegenwart von Bortrifluorid über ein analoges Carbenium-Immonium-Oxonium-Ion zu einem Oxoniumsalz, das ohne Teilnahme des Anions zerfällt und hierbei ein Gemisch aus ca. 65 % 1-Phenyl-3-(N-methyl-N-äthoxy-carbonylamino)-1-propen [Zerfall nach a)] und 8–10 % des

3-Methyl-6-phenyl-2-oxo-tetrahydro-1.3-oxazins [Zerfall nach b)] liefert. Das nach c) gebildete Säurechlorid konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



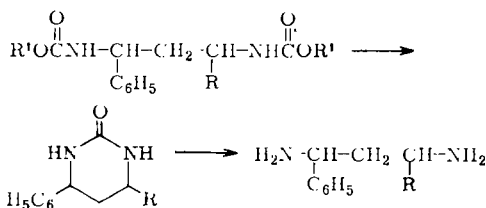
Bei Verwendung von N-Chlormethyl-N-methyl-carbamidsäurebenzylester erhält man unter Abspaltung des Benzylkations durch Zerfall nach b) 65 % des cyclischen 1.3-Oxazins sowie Benzylchlorid.

Praktisch läßt man Styrol in eine Lösung des Biscarbamidsäureesters in siedendem Benzol oder Äthylchlorid, die 15 bis 20 Mol-% BF_3 (Ätherat) enthält, eintropfen. Die Reaktion kann an Hand der Änderung des Brechungsindex verfolgt werden und ist nach etwa 10 Stunden beendet. Der saure Katalysator wird mit Alkali ausgewaschen und die organische Phase bei $160^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ eingedunstet. Man erhält die Additionsprodukte in Ausbeuten von 90–95 % als Rückstand. Sie sind viscose Massen, die weder kristallisieren noch destilliert werden können. Daß die gewünschten Produkte entstanden sind, zeigen Elementaranalyse, Folgereaktionen und IR-Spektrum [7].

Während als Carbamidsäureester im allgemeinen nur der Äthylester und in wenigen Fällen auch der Methyl-ester verwendet wurden, setzten wir als Aldehydkomponente Formaldehyd, Acetaldehyd, Önanthaldehyd, Benzaldehyd, p-Tolylaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd, 2,6-Dichlorbenzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd-2,4-disulfonsäure, Pyridin-2-aldehyd oder p-Dimethylamino-benzaldehyd ein.

Verseifung der Additionsprodukte

Die Verseifung der N,N'-Bis-(alkoxycarbonyl)-1-phenylpropan-1.3-diamine führte zunächst nicht zu den erwarteten 1-Phenylpropan-1.3-diaminen. Mit äthanolischer KOH unter Rückfluß oder mit Säure im Autoklav bis 230°C erhält man vielmehr über eine innermolekulare



R =	Fp [°C]	R =	Kp [°C/Torr]
H	238	H	71/0,1
C_6H_5	265	C_6H_5	135/0,07
p- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	236	p- $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	165/0,15

[7] Wir danken Dr. D. Lauerer, Dr. H. Walz u. Prof. Dr. M. Pestemer, Farbenfabriken Bayer AG., für die Aufnahme und Diskussion von IR-, UV- und Kernresonanzspektren.

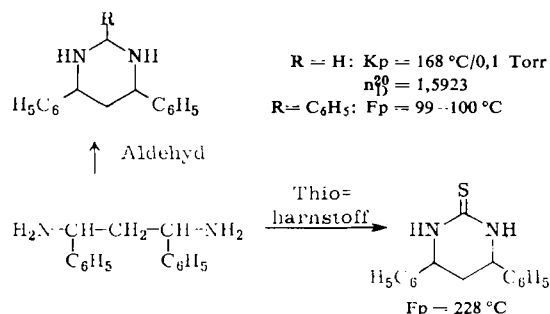
Aminolyse cyclische Harnstoffe (6-substituierte 4-Phenyl-2-oxo-hexahydropyrimidine), deren Konstitution durch Analyse, IR- und Kernresonanzspektrum sowie durch Vergleich mit dem bekannten unsubstituierten 2-Oxohexahydropyrimidin bewiesen wurde. Erst mit mindestens 2 Mol KOH pro Urethan-Gruppierung können die Additionsprodukte oberhalb 200°C in wäßrigem Äthanol zu den freien Diaminen verseift werden.

Ähnlich können auch die cyclischen Harnstoffe zu den Diaminen gespalten werden. Die freien Amine werden über die Hydrochloride isoliert, die Ausbeuten an Diamin liegen zwischen 50 und 60 %, bezogen auf eingesetzten Aldehyd.

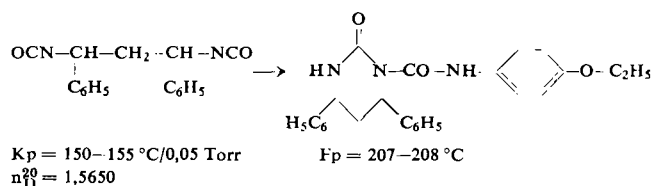
Die freien Amine wurden durch die mit Phenylisocyanat hergestellten N,N'-Bis-phenylharnstoffe charakterisiert. Zum Strukturbeweis wurde das 1.3-Diphenylpropan-1.3-diamin mit unterschüssigen Mengen salpetriger Säure in 1.3-Diphenylpropan-1.3-diol (es entsteht ein Gemisch aus Racemat und Mesoform) übergeführt.

Im Gegensatz zum 1.3-Diphenylpropan-1.3-diol, das sehr säureempfindlich ist und bereits bei Anwesenheit geringer Säuremengen in Benzaldehyd und Styrol zerfällt, gibt 1.3-Diphenylpropan-1.3-diamin mit überschüssiger Salzsäure ein stabiles Dihydrochlorid (Fp $\approx 340^\circ\text{C}$).

Das Verhalten der 3-substituierten 1-Phenylpropan-1.3-diamine wurde am Beispiel des 3-Phenyl-Derivates untersucht. Bei zahlreichen Umsetzungen erhält man hydrierte Pyrimidine, z. B. bei der Kondensation mit Aldehyden oder Thioharnstoff.



Mit Kupfersulfat entsteht ein Komplex der Zusammensetzung $2 \text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2, \text{CuSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Phosgenierung führt zum 1.3-Diphenylpropan-1.3-diisocyanat, das in Analogie zu anderen Untersuchungen [8] mit Alkoholen und Aminen, z. B. p-Phenetidin, unter Bildung von acylierten cyclischen Harnstoffen der üblichen Additionsreaktion ausweicht.

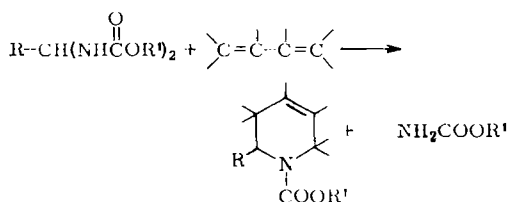


3. Umsetzungen von 1.1-Biscarbamidsäureestern mit Dienen

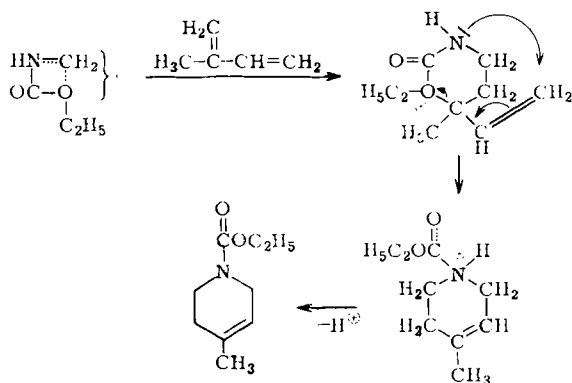
Während die Umsetzung eines 1.1-Biscarbamidsäureesters mit Styrol im Endergebnis in einer einfachen Addition an die Doppelbindung besteht, tritt bei der Reak-

[8] Nusslag, Dissertation, Tierärztl. Hochschule, Berlin 1913; F. D'Angeli u. A. Bandel, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 1, S.1.

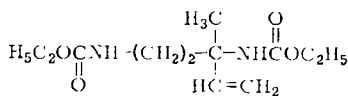
tion mit konjugierten Dienen eine Umlagerung ein, die zu N-Alkoxycarbonyl-1.2.3.6-tetrahydropyridinen führt:



Der Reaktionsverlauf sei am Beispiel der Umsetzung von Methylenbiscarbaminsäure-äthylester mit Isopren erläutert. Die Isoprenmolekel lagert sich zunächst an das aus dem Biscarbaminsäureester gebildete Carbenium-Immonium-Oxonium-Ion an unter Bildung eines Oxoniumsalzes. Dieses kann sich vor dem Angriff des Carbamidester-Anions in das Ammoniumsalz des N-Äthoxycarbonyl-tetrahydropicolins umlagern und geht dann irreversibel unter Abgabe eines Protons in das N-Äthoxycarbonyl-tetrahydropicolin über. Das Proton bildet mit dem Carbamidester-Anion Carbaminsäure-äthylester, der nachgewiesen werden kann.

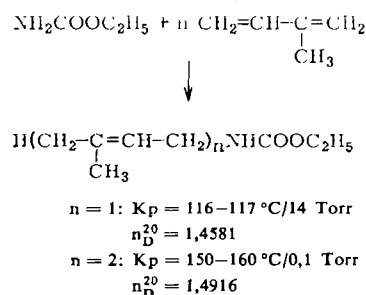


Das Oxoniumsalz wird zum Teil vor der Umlagerung in das Pyridinringsystem durch das Carbamidester-Anion gespalten, wobei analog der Reaktion von Monoolefinen unter 1.2-Addition (IR-spektroskopisch nachweisbare) lineare Addukte der Struktur

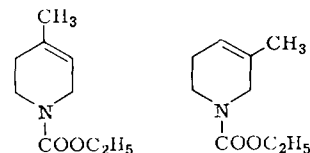


entstehen. Umlagerung und Spaltung laufen nebeneinander ab, jedoch kann durch Wahl der Reaktionsbedingungen eine hohe Ausbeute (40–80 %) an Tetrahydropyridin-Derivaten erreicht werden.

Zur Durchführung der Reaktion wird das Dien in die Lösung des 1.1-Biscarbaminsäureesters, die etwa 15 Mol-% BF_3 -Ätherat enthält, bei 70–90 °C eingetropft, etwa 10 Stunden unter Rückfluß gekocht und der saure Katalysator sowie gegebenenfalls der abgespaltene Carbaminsäureester durch mehrfaches Waschen mit Wasser entfernt. Die N-Alkoxycarbonyl-tetrahydropyridine können dann durch Destillation isoliert werden. Als Nebenprodukte entstehen bei der Kondensation der 1.1-Biscarbaminsäureäthylester mit Isopren durch Reaktion des abgespaltenen Carbaminsäure-äthylesters mit Isopren telomere N-Alkylierungsprodukte, deren Struktur durch IR- und Kernresonanzspektren wahrscheinlich gemacht wurde und die auch unabhängig aus Isopren und Carbaminsäureäthylester in Gegenwart von Lewisäuren erhalten werden können.



Bei der Reaktion von 1.1-Biscarbaminsäureestern, z. B. Methylenbiscarbaminsäure-äthylester, mit konjugierten Dienen sind bei unsymmetrischer Struktur des Diens, z. B. beim Isopren, zwei Isomere, z. B. das 4-Methyl- und das 5-Methyl-1-äthoxycarbonyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin, möglich.



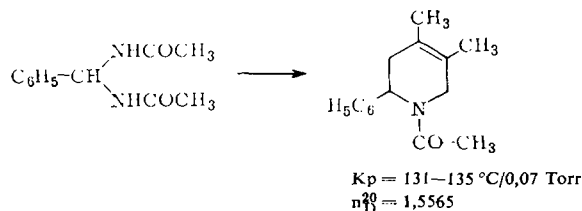
Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen [7] an gaschromatographisch getrennten Proben konnte nachgewiesen werden, daß das Kondensationsprodukt zu mindestens 90 % aus dem auf Grund der Polarisation der Isoprenmolekel erwarteten 4-Methyl-Isomeren besteht. Die katalytische Hydrierung führt zu dem gleichen, aus 4-Methyl-piperidin und Chlorameisensäure-äthylester zugänglichen N-Äthoxycarbonyl-4-methyl-piperidin. Im folgenden wird daher die Struktur des Produktes allgemein in diesem Sinne angegeben. Tabelle 2 zeigt die hergestellten N-Alkoxycarbonyl-tetrahydropyridine.

Tabelle 2.

N-Alkoxycarbonyl-tetrahydropyridine		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CO}_2\text{R}')-\text{C}_4\text{H}_4$	
R	R'	$K_p [^\circ\text{C}/\text{Torr}]$	n_D^{20}
H	C_2H_5	110–112/12	1,4738
H	C_3H_7	110–111/12	1,4660
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	C_2H_5	72–76/0,1	1,4695
C_6H_5-	C_2H_5	137/0,08	1,5321
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	C_2H_5	143/0,08	1,5304
$o\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	C_2H_5	138–139/0,09	1,5430
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	C_2H_5	156–160/0,1	1,5417
	C_2H_5	152–160/0,08	1,5489
	C_2H_5	148–165/0,08	1,5462
$o\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$	C_2H_5	155–160/0,1	1,5359
$o\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4-$	C_2H_5	Rohprodukt	—
$p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4-$	C_2H_5	Rohprodukt	—
	C_2H_5	170–175/0,3	1,5200
	C_2H_5	192/0,1	1,5434
$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$	C_2H_5	155–160/0,1	1,5343

Variationsmöglichkeiten

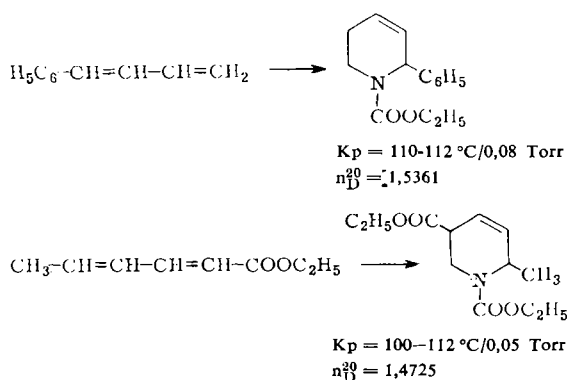
An Stelle der 1.1-Biscarbamidsäureester können andere acylierte Aldehydaminale, z.B. N,N'-Bisacyl-, N,N'-Bissulfonyl- oder N,N'-Bis-(p-nitrophenyl)-aldehydaminale, mit konjugierten Dienen zu N-Acyltetrahydropyridinen umgesetzt werden. Aus Benzal-bisacetamid und 2.3-Dimethylbutadien entsteht in Gegenwart von BF_3 das 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1-acetyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin.



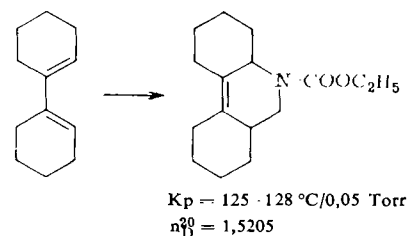
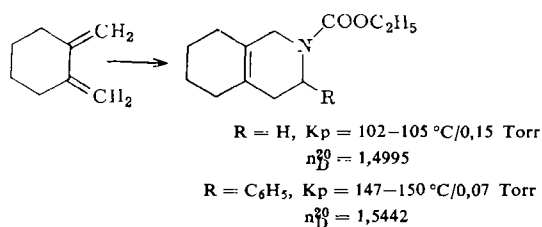
Die Ausbeuten sind hier geringer, was sich durch die geringere Stabilität der intermediär zu formulierenden Carbenium-Immonium-Oxonium-Ionen erklären läßt.

Die Reaktion ist nicht auf Isopren beschränkt. Während Methylencarbaminsäure-äthylester mit Butadien, offenbar auf Grund der vorwiegenden trans-Struktur des Olefins im Grundzustand, das erwartete 1-Äthoxycarbonyl-1.2.5.6-tetrahydropyridin ($K_p = 93^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4728$) nur mit einer Rohausbeute um 5 % liefert, erhält man mit 2.3-Dimethylbutadien oder Chloropren die cyclischen Additionsprodukte, 1-Äthoxycarbonyl-4.5-dimethyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin ($K_p = 133\text{--}135^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4795$) bzw. 1-Äthoxycarbonyl-4-chlor-1.2.3.6-tetrahydropyridin ($K_p = 138$ bis $140^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4882$) in Ausbeuten um 70 %.

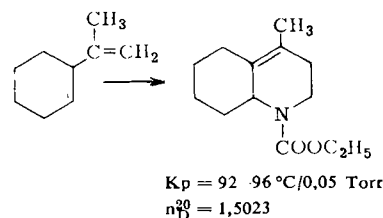
Mit 1-Phenylbutadien und Sorbinsäureäthylester sind jeweils zwei Stellungsisomere möglich. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß zu über 90 % die Isomeren gebildet werden, die bei Verwendung der genannten Diene in Diels-Alder-Reaktionen entstehen:



Die neue Cyclisierungsreaktion kann auch zur Synthese komplizierter Stickstoffheterocyclen dienen: Mit 1.2-Dimethylen-cyclohexan entstehen N-Äthoxycarbonyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydro-isochinoline in Ausbeuten über 60 %, während man mit 1.1'-Bicyclohexenyl das N-Äthoxycarbonyl-dodecahydro-phenanthridin in einer Ausbeute über 80 % erhält.



Mit 1.4-Endomethylen-2.3-dimethylen-cyclohexan entsteht gleichfalls ein Isochinolin-Derivat. Für das Addukt mit 1-Isopropenyl-cyclohexen wird auf Grund der Kernresonanzspektren [7] die Struktur eines N-Äthoxycarbonyl-4-methyl-1.2.3.5.6.7.8.8a-octahydro-chinolins angenommen.



Zum Strukturbeweis für die entstandenen Ringsysteme wurden das N-Äthoxycarbonyl-1.2.3.4.5.6.7.8-octahydroisochinolin und das N-Äthoxycarbonyl-dodecahydrophenanthridin katalytisch zum N-Äthoxycarbonyl-perhydroisochinolin ($K_p = 89\text{--}91^\circ\text{C}/0,05 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4860$) bzw. N-Äthoxycarbonyl-perhydrophenanthridin ($K_p = 134\text{--}136^\circ\text{C}/0,09 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5100$) hydriert; diese hydrierten Carbamidsäureester konnten unabhängig aus einem cis-Perhydroisochinolin und einem Perhydrophenanthridin ($K_p = 84\text{--}85^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5200$) mit Chlorameisensäureäthylester erhalten werden.

Umwandlungen der N-Carbalkoxy-tetrahydropyridine

Die durch die neue Cyclisierungsreaktion zugänglichen N-Alkoxycarbonyl-tetrahydropyridine besitzen auf Grund ihrer verschiedenen funktionellen Gruppen präparatives Interesse; sie wurden in verschiedenen Richtungen modifiziert.

Nach Gaylord [9] wurde der Alkoxyrest der Alkoxycarbonyl-Gruppe durch Umesterung in Gegenwart von Natriumalkoholat gegen andere Alkoxyreste ausgetauscht. Die Abspaltung der Alkoxycarbonyl-Gruppe vom Ring-

Tabelle 3. Amine

R	Kp [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	n_D^{20}	CH ₃ und Derivate
			CH ₃ CO-NH-C ₆ H ₅
H	136/760	1,4750	125–126
C ₆ H ₅ –	93/0,1	1,5519	131–132
p-CH ₃ –C ₆ H ₅	90–105/0,1	—	120
o-Cl–C ₆ H ₅	95–97/0,07	1,5166	162
p-Cl–C ₆ H ₅	98/0,05	—	130–131
3,4-Cl ₂ –C ₆ H ₄ –	137–140/0,08	1,5749	131–132
o-CH ₃ O–C ₆ H ₅ –	103–105/0,15	1,5572	—
2,6-Cl ₂ –C ₆ H ₄ –	118–120/0,06	—	—

[9] N. G. Gaylord, J. org. Chemistry 25, 1874 (1960).

stickstoff erfordert energische Bedingungen. Sie gelingt mit überschüssiger KOH unter Druck in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 210–240 °C. Unter diesen Bedingungen wurden u. a. die in Tabelle 3 aufgeführten 2-substituierten 4-Methyl-1.2.3.6-tetrahydropyridine erhalten. Ferner wurden 4,5-Dimethyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin ($K_p = 66^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4815$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 119^\circ\text{C}$), 6-Phenyl-1.2.3.6-tetrahydropyridin ($K_p = 64^\circ\text{C}/0,12\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5511$), 1.2.3.4.5.6-7.8-Octahydroisochinolin ($K_p = 101^\circ\text{C}/14\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5093$; p-Chlorphenylharnstoff-Derivat $F_p = 156^\circ\text{C}$) und dessen 3-Phenylderivat ($K_p = 113^\circ\text{C}/0,07\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5645$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 153^\circ\text{C}$) sowie 1.1a.2.3.4.5.6.7.8.9.10.10a-Dodecahydrophenanthri-

din ($K_p = 155^\circ\text{C}/18\text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5322$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 190–191^\circ\text{C}$) hergestellt. Zur Charakterisierung wurden diese Amine mit (p-Chlor)phenyl-isocyanat in die trisubstituierten Harnstoffe übergeführt. Die Lage der Doppelbindungen in den aufgeführten Heterocyclen wurde durch Überführung in bekannte Verbindungen, z. B. in das 1.2.3.4.5.6.7.8-Octahydroisochinolin-hydrochlorid [10] oder in das 4-Methyl-3.4-dibrompiperidin-hydrobromid [11] bestätigt.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [A 243]

[10] R. Grewe, R. Hamann, G. Jacobsen, E. Nolte u. K. Riecke, Liebigs Ann. Chem. 581, 85 (1953).

[11] M. Ferles, Chem. Listy 52, 668 (1958); Chem. Abstr. 1958, 13724.

ZUSCHRIFTEN

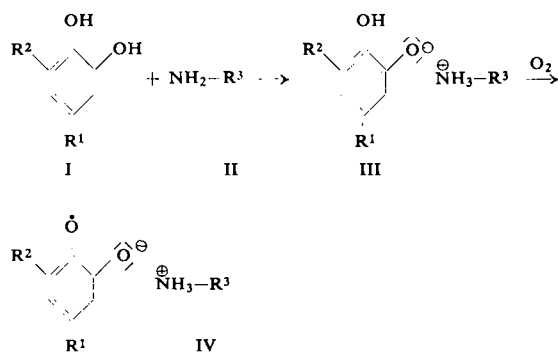
Eine neue o-Aminophenol-Synthese [1]

Von Dr. K. Ley

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer
zum 60. Geburtstag gewidmet

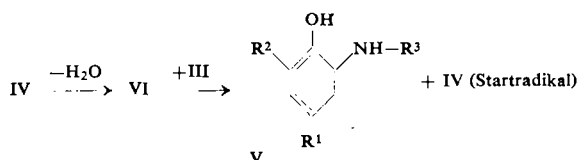
In 4- und 6-Stellung mit raumerfüllenden Resten substituierte Brenzkatechine bilden mit primären aliphatischen Mono- und Diaminen die Salze III. Diese gehen bei Einwirkung von Luft-sauerstoff in die blauen Radikalanionen IV über, die in Lösung (Benzol, Benzin) mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz [1a] nachgewiesen werden konnten.



$R^1, R^2 = \text{tert. Alkylreste}$

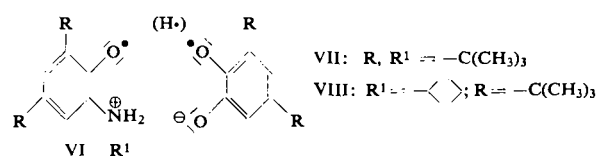
$R^3 = \text{beliebige Alkylreste oder Aminoalkyl}$

In einer Redoxreaktion entstehen aus den Radikalen IV unter Austausch der Hydroxygruppe durch das Alkylamin bereits bei Zimmertemperatur die o-Aminophenole V [2]. Die Ausbeuten betragen in allen Fällen 70 bis 90 %.

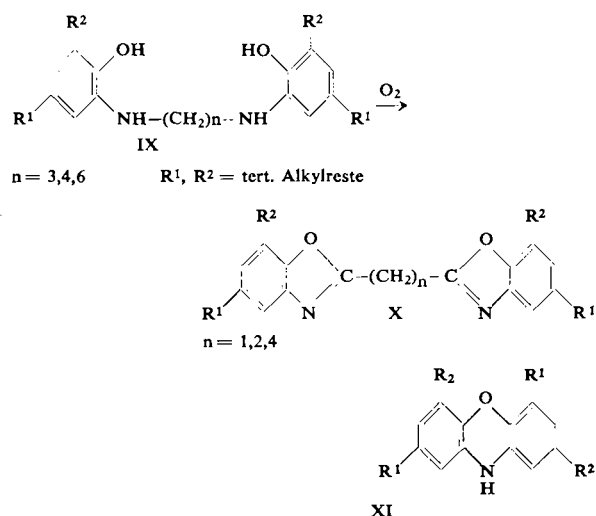


Die intermediär auftretenden Radikale VI lassen sich bei Verwendung von 4.6-Di-(tert.-butyl)-brenzkatechin als phenolischer Komponente und tert.-Butylamin oder Cyclohexylamin

als basischem Reaktionspartner als Brenzkatechine oder Biradikalsalze (VII, VIII) in Form tiefdunkelblauer Kristalle isolieren.



Die aus Diaminen und I sich bildenden Bis-o-aminophenole IX werden durch weitere Einwirkung von Sauerstoff zu den Bisbenzoxazolen X [3] dehydrierend cyclisiert:



Bei längerer Einwirkung von 2 Mol einer wäßrigen Methylaminlösung auf die in Benzin gelösten Brenzkatechine I entstehen über die N-Methyl-Verbindungen V die am Stickstoff nicht substituierten o-Aminophenole. Nimmt man als Zwischenstufe Chinonimine \rightleftharpoons Enamine an, so läßt sich die oxydative Entmethylierung zwanglos deuten. Die o-Aminophenole sind im Reaktionsmedium unlöslich und werden dadurch der weiteren Oxydation entzogen.

Setzt man als Aminkomponente Ammoniak ein, so bilden sich mit I o,o'-Dihydroxydiphenylamine, die sich durch Erwärmen leicht zu Phenoxazinen (XI) cyclisieren lassen.

Mit Arylaminen oder Aryldiaminen [4] (Aryl = Phenyl, subst. Phenyl, Naphthyl, subst. Naphthyl) findet die Radikalaus-