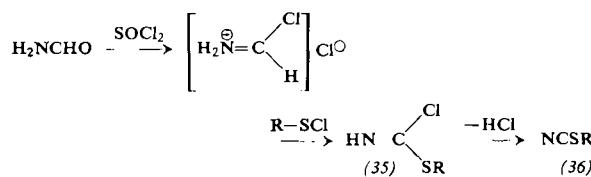


Läßt man nämlich an Stelle eines monosubstituierten Formamids unsubstituiertes Formamid auf eine Lösung von Sulfenylchlorid in Thionylchlorid einwirken, so spaltet sich am Ende der Reaktion aus dem Imino-kohlensäure-thioester-chlorid (35) nochmals Chlorwasserstoff ab, wobei sich das Rhodanid (36) bildet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



Beispiel:

Man löst 16 g Pentachlorbenzol-sulfenylchlorid 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, $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$.

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

Tabelle 4. Aus Formamid mit Thionylchlorid und Sulfenylchloriden hergestellte Rhodanide

Rhodanid	K_p [°C/Torr]	F_p [°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] Bezug auf Diäthyldisulfid.

[35] Bezug auf Dimethyldisulfid.

Reaktionen acylierter Aldehydaminale mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

VON DR. R. MERTEN UND DR. GERHARD MÜLLER

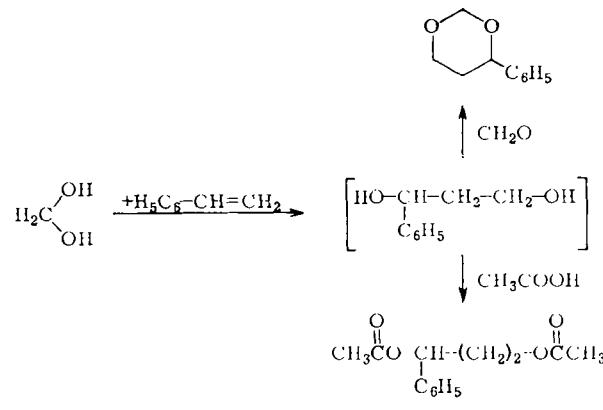
WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG., LEVERKUSEN

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

Acylierte Aldehydamine 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.

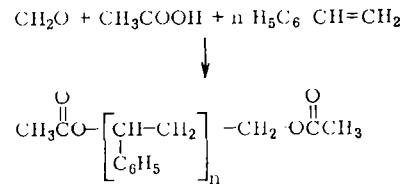
1. Einleitung

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



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]:



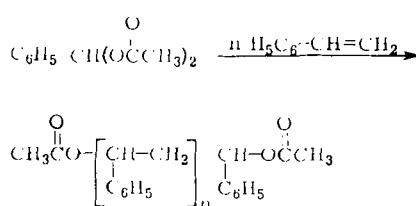
[1] H. J. Prins, Chem. Weekblad 14, 932 (1917); Proc. Acad. Sci. Amsterdam 22, 51 (1919); J. chem. Soc. (London) 118, 1, 42 (1920); Chem. Abstr. 14, 1662 (1920).

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

[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 Diacylate eingesetzt. Die Umsetzung von Benzalacetat (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, Stickstoffanaloge der Aldehyddiacylate, die acylierten Aldehydamine, 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-Biscarbamidsäureester $\text{R}-\text{CH}(\text{NHCOOR}')_2$ in den Vordergrund unserer Untersuchungen gestellt [5a].

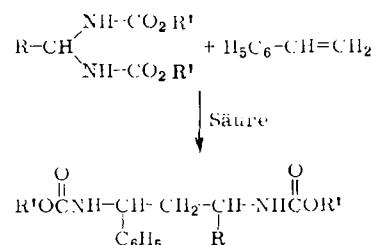
Die Herstellung dieser Biscarbamidsäureester ist bekannt [6]. Sie können z. B. aus Aldehyd und Carbamidsäureestern oder aus Malonsäurediaziden durch Curtius-Abbau erhalten werden. Das bevorzugt angewandte Verfahren besteht in der Kondensation von Aldehyden mit Carbamidsäureester in Gegenwart eines sauren Katalysators und in Lösungsmitteln, z. B. Benzol oder Äthylechlorid. Das Reaktionswasser wird azeotrop mit dem Lösungsmittel unter Verwendung einer Wassersalle abdestilliert. Als Katalysator verwenden wir 1–2 Mol-% Bortrifluoridäther. Basische Aldehyde können als Salze, z. B. als Sulfate, eingesetzt werden.

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

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

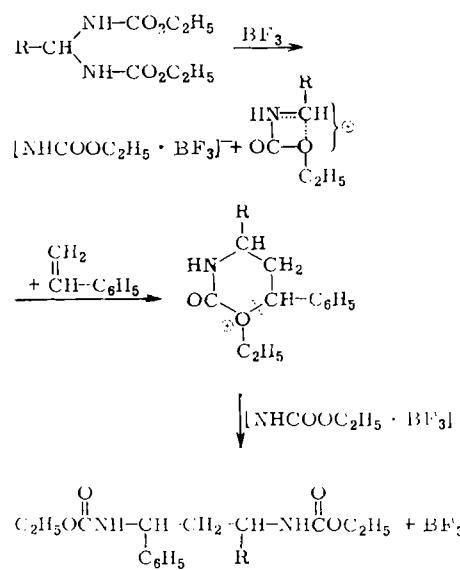
2. Umsetzung von 1,1-Biscarbamidsäureestern mit Styrol

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



Mit überschüssigem Styrol entstanden keine Telomeren.

Das Produkt dieser Addition entspricht formal den monomeren Anlagerungsprodukten von Aldehydhydraten und Aldehyddiacylen an Styrol. Für den Reaktionsablauf nehmen wir jedoch folgenden, andersartigen Mechanismus an: Unter der Einwirkung der Lewisäure wird aus dem 1,1-Biscarbamidsäureester 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'-Bisalkoxycarbonyl-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-carbamidsäureäthylester 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

Tabelle 1. Biscarbamidsäureester vom Typ $\text{R}-\text{CH}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$

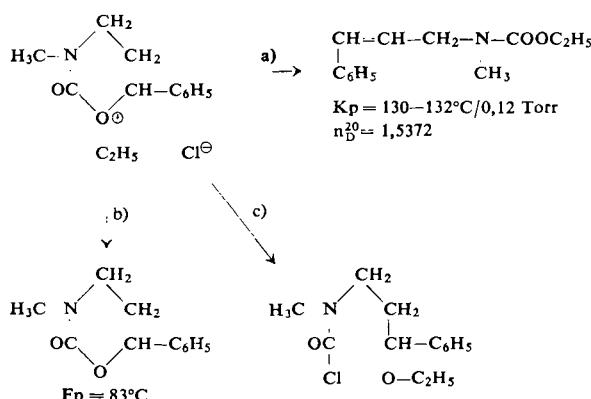
R	Fp [°C]	R	Fp [°C]
	207		168
	207		192
	108		149
	204		

[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).

3-Methyl-6-phenyl-2-oxo-tetrahydro-1,3-oxazins [Zerfall nach b)] liefert. Das nach c) gebildete Säurechlorid konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.



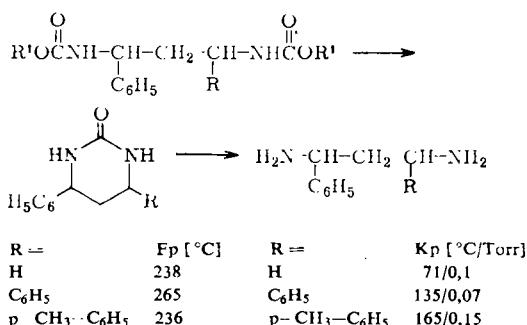
Bei Verwendung von N-Chlormethyl-N-methyl-carbamidsäurebenzylester erhält man unter Abspaltung des Benzylkations durch Zerfall nach b) 65 % des cyclischen 1,3-Oxazins sowie Benzylchlorid.

Praktisch läßt man Styrol in eine Lösung des Biscarbamidsäureesters in siedendem Benzol oder Äthylenglyklorid, die 15 bis 20 Mol-% BF_3 -(\AA therat) 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 $160^\circ\text{C}/12$ Torr eingeeignet. 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-Phenyl-propan-1,3-diaminen. Mit äthanolischem KOH unter Rückfluß oder mit Säure im Autoklav bis 230°C erhält man vielmehr über eine innermolekulare



[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.

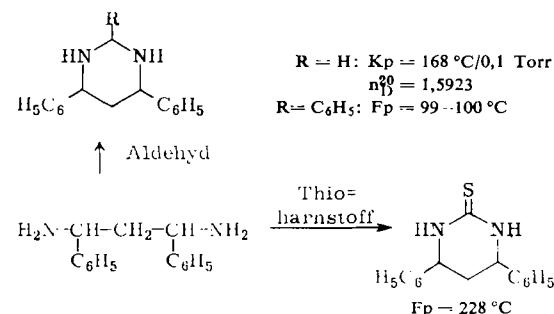
Aminolyse cyclische Harnstoffe (6-substituierte 4-Phenyl-2-oxo-hexahydropyrimidine), deren Konstitution durch Analyse, IR- und Kernresonanzspektrum sowie durch Vergleich mit dem bekannten unsubstituierten 2-Oxohexahydropyrimidin bewiesen wurde. Erst mit mindestens 2 Mol KOH pro Urethan-Gruppierung können 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.

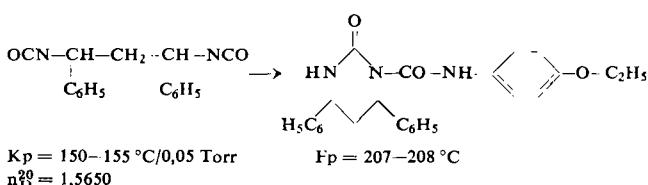
Die freien Amine wurden durch die mit Phenylisocyanat hergestellten N,N'-Bis-phenylharnstoffe charakterisiert. Zum Strukturbeweis wurde das 1,3-Diphenyl-propan-1,3-diamin mit unterschüssigen Mengen salpetriger Säure in 1,3-Diphenylpropan-1,3-diol (es entsteht ein Gemisch aus Racemat und Mesomer) übergeführt.

Im Gegensatz zum 1,3-Diphenyl-propan-1,3-diol, das sehr säureempfindlich ist und bereits bei Anwesenheit geringer Säremengen in Benzaldehyd und Styrol zerfällt, gibt 1,3-Diphenyl-propan-1,3-diamin mit überschüssiger Salzsäure ein stabiles Dihydrochlorid ($\text{Fp} \approx 340^\circ\text{C}$).

Das Verhalten der 3-substituierten 1-Phenyl-propan-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 $2\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Die Phosgenierung führt zum 1,3-Diphenyl-propan-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.

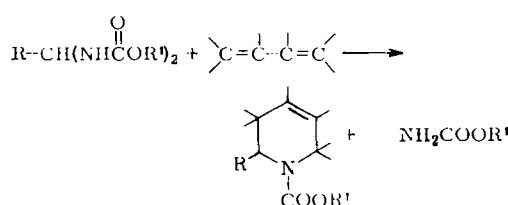


3. Umsetzungen von 1,1-Biscarbamidsäureestern mit Dienen

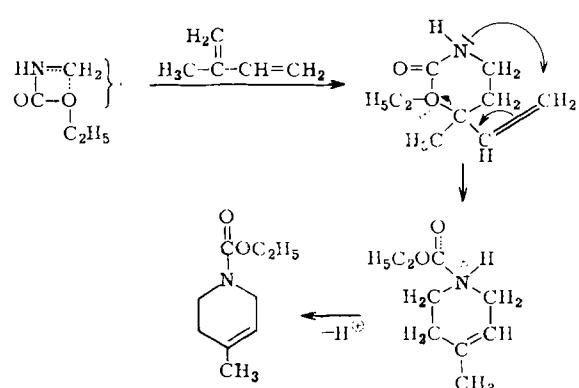
Während die Umsetzung eines 1,1-Biscarbamidsäureesters mit Styrol im Endergebnis in einer einfachen Addition an die Doppelbindung besteht, tritt bei der Reak-

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

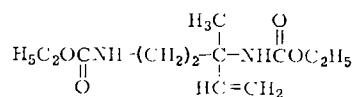
tion mit konjugierten Dienen eine Umlagerung ein, die zu N-Alkoxy carbonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridinen führt:



Der Reaktionsverlauf sei am Beispiel der Umsetzung von Methylenbiscarbamidsäure-äthylester mit Isopren erläutert. Die Isoprenmoleköl lagert sich zunächst an das aus dem Bis-carbamidsäureester 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 Carbamidsäure-äthylester, der nachgewiesen werden kann.

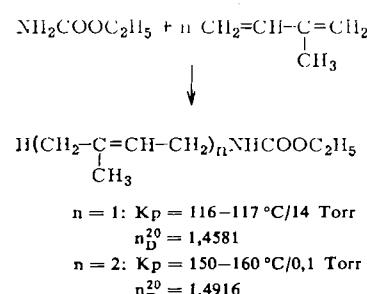


Das Oxoniumsalz wird zum Teil vor der Umlagerung in das Pyridinringssystem durch das Carbamidester-Anion gespalten, wobei analog der Reaktion von Monoolefinen unter 1,2-Addition (IR-spektroskopisch nachweisbare) lineare Addukte der Struktur

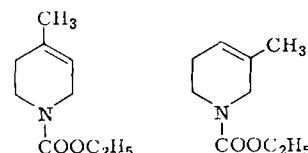


entstehen. Umlagerung und Spaltung laufen nebeneinander ab, jedoch kann durch Wahl der Reaktionsbedingungen eine hohe Ausbeute (40–80 %) an Tetrahydropyridin-Derivaten erreicht werden.

Zur Durchführung der Reaktion wird das Dien in die Lösung des 1,1-Biscarbamidsäureesters, 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 Carbamidsäureester durch mehrfaches Waschen mit Wasser entfernt. Die N-Alkoxy carbonyl-tetrahydropyridine können dann durch Destillation isoliert werden. Als Nebenprodukte entstehen bei der Kondensation der 1,1-Biscarbamidsäureäthylester mit Isopren durch Reaktion des abgespaltenen Carbamidsäure-äthylesters mit Isopren telomere N-Alkylierungsprodukte, deren Struktur durch IR- und Kernresonanzspektren wahrscheinlich gemacht wurde und die auch unabhängig aus Isopren und Carbamidsäureäthylester in Gegenwart von Lewissäuren erhalten werden können.



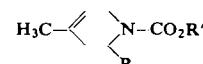
Bei der Reaktion von 1,1-Biscarbamidsäureestern, z. B. Methylenbiscarbamidsäure-äthylester, mit konjugierten Dienen sind bei unsymmetrischer Struktur des Dien, z. B. beim Isopren, zwei Isomere, z. B. das 4-Methyl- und das 5-Methyl-1-äthoxycarbonyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin, möglich.



Durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen [7] an gaschromatographisch getrennten Proben konnte nachgewiesen werden, daß das Kondensationsprodukt zu mindestens 90 % aus dem auf Grund der Polarisation der Isoprenmoleköl erwarteten 4-Methyl-Isomeren besteht. Die katalytische Hydrierung führt zu dem gleichen, aus 4-Methyl-piperidin und Chloracisensäure-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-Alkoxy carbonyl-tetrahydropyridine.

Tabelle 2.

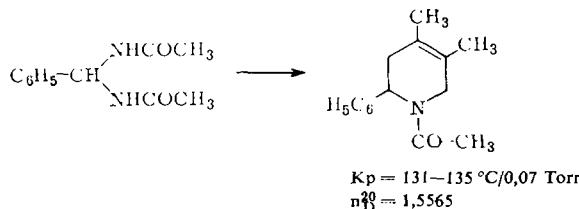
N-Alkoxy carbonyl-tetrahydropyridine



R	R'	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁰
H	C ₂ H ₅	110–112/12	1,4738
H	C ₃ H ₇	110–111/12	1,4660
(CH ₃) ₂ CH—	C ₂ H ₅	72–76/0,1	1,4695
C ₆ H ₅ —	C ₂ H ₅	137/0,08	1,5321
p-CH ₃ C ₆ H ₄ —	C ₂ H ₅	143/0,08	1,5304
o-Cl—C ₆ H ₄ —	C ₂ H ₅	138–139/0,09	1,5430
p-Cl—C ₆ H ₄ —	C ₂ H ₅	156–160/0,1	1,5417
Cl—C=C—Cl	C ₂ H ₅	152–160/0,08	1,5489
Cl—C=C—Cl	C ₂ H ₅	148–165/0,08	1,5462
o-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	C ₂ H ₅	155–160/0,1	1,5359.
o-O ₂ N—C ₆ H ₄ —	C ₂ H ₅	Rohprodukt	—
p-O ₂ N—C ₆ H ₄ —	C ₂ H ₅	Rohprodukt	—
	C ₂ H ₅	170–175/0,3	1,5200
	C ₂ H ₅	192/0,1	1,5434
H ₃ C ₆ —CO—	C ₂ H ₅	155–160/0,1	1,5343

Variationsmöglichkeiten

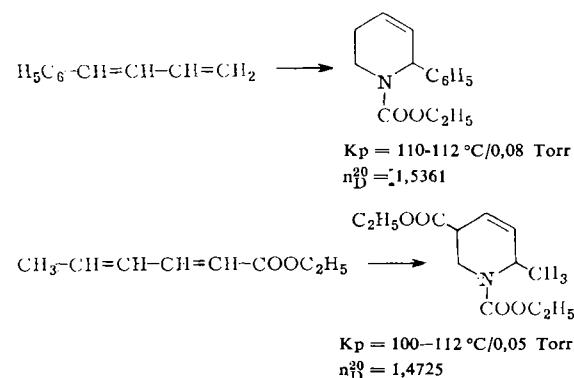
An Stelle der 1,1'-Biscarbamidsäureester können andere acylierte Aldehydaminale, z.B. N,N'-Bisacyl-, N,N'-Bissulfonyl- oder N,N'-Bis-(p-nitrophenyl)-aldehydaminale, mit konjugierten Dienen zu N-Acyltetrahydropyridinen umgesetzt werden. Aus Benzal-bisacetamid und 2,3-Dimethylbutadien entsteht in Gegenwart von BF_3 das 2-Phenyl-4,5-dimethyl-1-acetyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin.



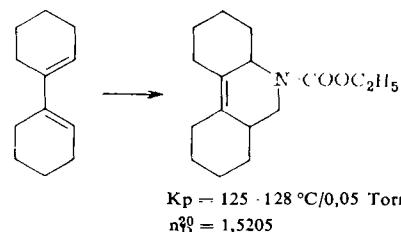
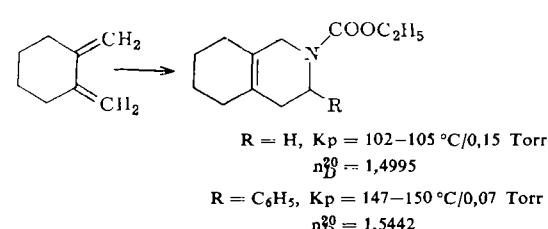
Die Ausbeuten sind hier geringer, was sich durch die geringere Stabilität der intermediär zu formulierenden Carbenium-Immonium-Oxonium-Ionen erklären läßt.

Die Reaktion ist nicht auf Isopren beschränkt. Während Methylenbiscarbamidsäure-äthylester mit Butadien, offenbar auf Grund der vorwiegenden trans-Struktur des Olefins im Grundzustand, das erwartete 1-Äthoxycarbonyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin ($K_p = 93 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4728$) nur mit einer Rohausbeute um 5 % liefert, erhält man mit 2,3-Dimethylbutadienen oder Chloropren die cyclischen Additionsprodukte, 1-Äthoxycarbonyl-4,5-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin ($K_p = 133–135 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4795$) bzw. 1-Äthoxycarbonyl-4-chlor-1,2,3,6-tetrahydropyridin ($K_p = 138 \text{ bis } 140 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4882$) in Ausbeuten um 70 %.

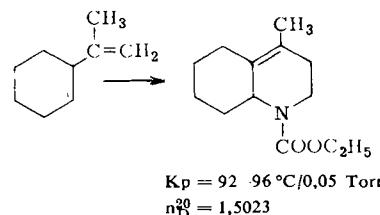
Mit 1-Phenylbutadien und Sorbinsäuräthylester sind jeweils zwei Stellungsisomere möglich. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß zu über 90 % die Isomeren gebildet werden, die bei Verwendung der genannten Diene in Diels-Alder-Reaktionen entstehen:



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-1,2,3,5,6,7,8a-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 ($K_p = 89–91 \text{ }^\circ\text{C}/0,05 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,4860$) bzw. N-Äthoxycarbonyl-perhydrophenanthridin ($K_p = 134–136 \text{ }^\circ\text{C}/0,09 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5100$) hydriert; diese hydrierten Carbamidsäureester konnten unabhängig aus einem cis-Perhydroisochinolin und einem Perhydrophenanthridin ($K_p = 84–85 \text{ }^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5200$) mit Chlorameisensäureäthylester erhalten werden.

Umwandlungen der N-Carbalkoxy-tetrahydropyridine

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

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

Tabelle 3. Amine

R	CH_3 und Derivate	CH_3
H	CH_3	CH_3
C_6H_5-	CH_3	CH_3
$p-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	CH_3
$o-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	CH_3
$p-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	CH_3
$3,4-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	CH_3	CH_3
$o-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-$	CH_3	CH_3
$2,6-\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	CH_3	CH_3

[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 ($K_p = 66\text{ }^{\circ}\text{C}/14\text{ Torr}$, $n_{D}^{20} = 1,4815$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$), 6-Phenyl-1,2,3,6-tetrahydropyridin ($K_p = 64\text{ }^{\circ}\text{C}/0,12\text{ Torr}$, $n_{D}^{20} = 1,5511$), 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroisochinolin ($K_p = 101\text{ }^{\circ}\text{C}/14\text{ Torr}$, $n_{D}^{20} = 1,5093$; p-Chlorphenylharnstoff-Derivat $F_p = 156\text{ }^{\circ}\text{C}$) und dessen 3-Phenyllderivat ($K_p = 113\text{ }^{\circ}\text{C}/0,07\text{ Torr}$, $n_{D}^{20} = 1,5645$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 153\text{ }^{\circ}\text{C}$) sowie 1,1a,2,3,4,5,6,7,8,9,10,10a-Dodecahydrophenanthri-

din ($K_p = 155\text{ }^{\circ}\text{C}/18\text{ Torr}$, $n_{D}^{20} = 1,5322$; Phenylharnstoff-Derivat $F_p = 190\text{--}191\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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. Grawe, 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

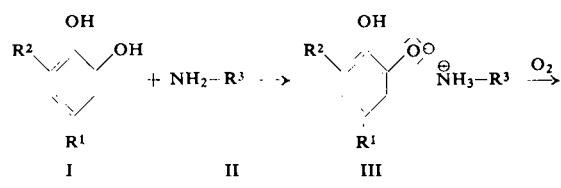
Eine neue o-Aminophenol-Synthese [1]

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

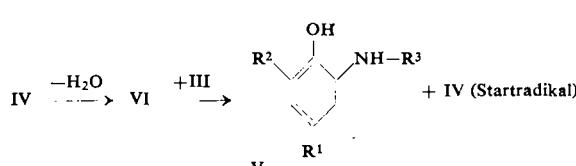
In 4- und 6-Stellung mit raumerfüllenden Resten substituierte Brenzkatechine bilden mit primären aliphatischen Mono- und Diaminen die Salze III. Diese gehen bei Einwirkung von Luftsauerstoff in die blauen Radikal-anionen IV über, die in Lösung (Benzol, Benzin) mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenresonanz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



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

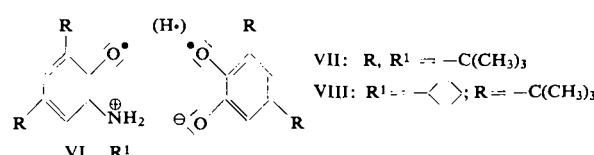
$\text{R}^3 = \text{beliebige Alkylreste oder Aminoalkyl}$

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 %.

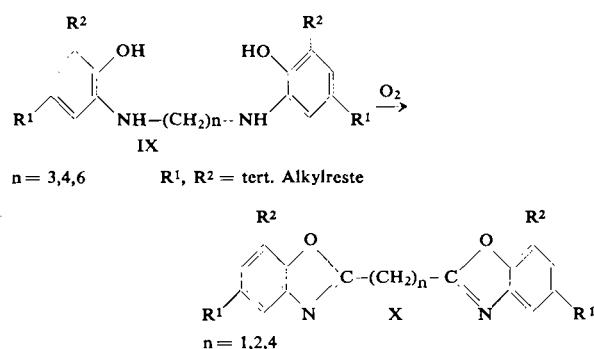


Die intermediär auftretenden Radikale VI lassen sich bei Verwendung von 4,6-Di-(tert.-butyl)-brenzkatechin als phenolischer Komponente und tert.-Butylamin oder Cyclohexylamin

als basischem Reaktionspartner als Brenzcatechinate oder Bi-radikalsalze (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 Brenzcatechine 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 oxidative Entmethylierung zwangsläufig 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 \rightleftharpoons Phenyl, subst. Phenyl, Naphthyl, subst. Naphthyl) findet die Radikalaus-