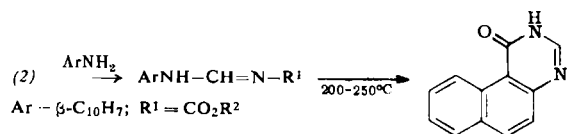


in fast quantitativer Ausbeute erhältliche N- α -Pyridyl-N'-carbäthoxy-formamidin geht beim Eintragen in siedenden Diphenyläther in Pyrido[1.2-a]-s-triazin-4-on über (Ausb. 41 %).

Im Gegensatz zu tautomeriefähigen Enaminen wie β -Aminocrotonsäureester (5) oder 1.3-Dimethyl-4-amino-uracil (6), die mit (2) bei 100–120 °C direkt 4-Pyrimidone liefern, [(7), Ausb. 40 %, (8), Ausb. 86 %], reagieren aromatische prim. Amine beim Erwärmen mit (2) zu Formamidinen, deren



Ringschluß zu 4-Chinazolonen das Erhitzen in Diphenyläther erfordert. Die Ausbeuten dabei sind in einigen Fällen gut (Ar = α -Naphthyl, 51 %; β -Naphthyl 98 %; 2-Anthryl, 94 %), in anderen jedoch schlecht (Ar = C_6H_5 , 10 %); z.T. beobachtet man sogar lediglich Zersetzung der Formamidine.

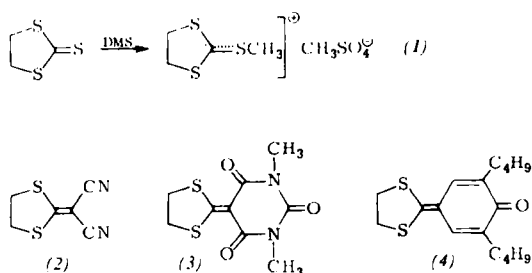
Eingegangen am 15. August 1963 [Z 562]

Synthesen mit Tris-(alkyl-aryl-mercapto)-carbeniumsalzen

Von Doz. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. E. Kutter

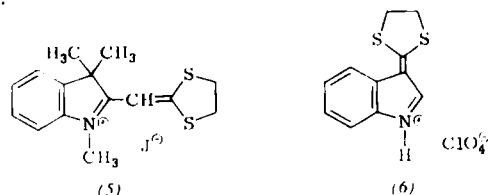
Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der TH Stuttgart

Ein neuer Weg zu Keten-mercaptalen [1, 2] führt über die aus Trithiokohlensäureestern durch Erwärmen mit Alkylierungsmitteln (Dimethylsulfat, Äthyltosylat usw.) leicht zugänglichen Tris-(alkyl-aryl-mercapto)-carbeniumsalze. Diese reagieren beim Erhitzen in Pyridin/Triäthylamin oder Eisessig/Pyridin glatt sowohl mit hinreichend aciden methylenaktiven Verbindungen als auch mit Phenolen, z. B. (1) mit Malodinitril zu (2) (90 % Ausb.), mit 1.3-Dimethyl-barbitursäure zu (3)



(84 % Ausb.), mit 2.6-Di-tert.butyl-phenol zu (4) (47 % Ausb.) sowie mit Dimedon, 2-Hydroxy-1.4-naphthochinon, Anthron und β -Naphthol.

Die große Reaktionsfähigkeit von (1) erhellt aus der Tatsache, daß mehrwertige Phenole – im Gegensatz zur Umsetzung ihrer Alkalimetallsalze mit Schwefelkohlenstoff [2] – entsprechend der Zahl ihrer Hydroxylgruppen mehrfach reagieren, z. B. 3 Mol (1) mit Phloroglucin in 83 % Ausbeute. (1) läßt sich unter den gleichen Bedingungen auch mit Enaminen, z. B. mit 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin in 30 % Ausbeute zu (5), mit Indol in 41 % Ausbeute zu (6) und mit tert. aromatischen Aminen, z. B. N.N-Dimethylanilin, umsetzen [3].



2-Methylmercapto-1.3-benzdithiolium-methylsulfat (7) reagiert noch leichter als (1) mit Phenolen. Aus (7) und Phenol entsteht z. B. in 75 % Ausbeute S.S'-Phenylen- ω,ω -dimercapto-p-benzochinonmethid [4]. (Die Kondensation von Trithioniumsalzen mit Dimethylanilin konnte nicht auf Phenole ausgedehnt werden [5]).

Tris-(methylmercapto)- und Methylmercapto-bis-thiophenoxy-carbenium-methylsulfat (aus Trithiokohlensäure-dimethyl- bzw. -diphenylester und Dimethylsulfat) liefern mit Dimethylanilin Kristallviolett und reagieren, wenngleich langsamer als (7) und (1), auch mit methylenaktiven Verbindungen und Phenolen.

Eingegangen am 15. August 1963 [Z 567]

[1] R. Gompper u. W. Töpff, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[2] R. Gompper u. R. Schmidt, Angew. Chem. 74, 780 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 596 (1962).

[3] Zur Reaktion des 2-Methylmercapto-5-methyl-1.3-benzdithioliumperchlorats mit Dimethylanilin vgl. L. Soder u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 42, 1733, 1779 (1959).

[4] Andere Darstellung s. W. R. Hurtley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 1821; 1927, 534.

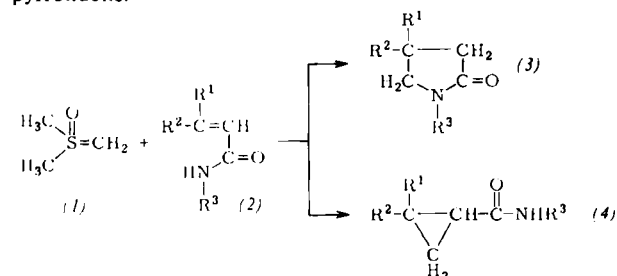
[5] U. Schmidt, R. Scheuring u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 630, 116 (1960).

Eine neuartige Synthese von Pyrrolidonen [1]

Von Dr. H. Metzger und Dr. K. Seelert

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Beim Versuch, aus Dimethyl-oxo-sulfonium-methylid (1) und Acrylsäureaniliden Cyclopropan-carbonsäureamide herzustellen [2], erhielten wir zu unserer Überraschung N-Arylpyrrolidone.



Die Untersuchung dieser neuartigen Reaktion zwischen (1) und Amid α,β -ungesättigter Säuren (2) zeigte, daß je nach den Substituenten von (2) entweder Pyrrolidone (3) oder Cyclopropan-carbonsäureamide (4) oder Gemische beider entstehen.