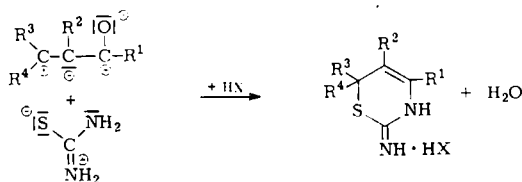


## Zur Reaktion $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone mit Thioharnstoff

Von Dr. Rolf Zimmermann

Abteilung Allgemeine Organica der Firma  
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Während die Umsetzung von Mesityloxyd mit Isothiuronium-hydrochlorid zu offenkettigen Isothiuronium-Salzen führt [1], reagieren  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone und  $\beta$ -Hydroxyketone mit Thioharnstoff in mit Halogenwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösungen bei Raumtemperatur oder beim



Schema 1

Erwärmen unter Rückfluß in einer verallgemeinerungsfähigen Reaktion gemäß Schema 1 zu Derivaten des 2-Amino-tetrahydro-1,3-thiazins. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Tabelle 1. Beispiele für die Reaktion nach Schema 1.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	199–200	82
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	192–193	50,6
CH <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	124	75
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	235–236	72
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -C(=O)	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	150	60
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	228	72

Setzt man  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, z. B. Mesityloxyd, in wäßriger Salzsäure um, so reagiert der Thioharnstoff sowohl in der Normal- als auch in seiner mesomeren Form und man



erhält 2-Imino-4,6,6-trimethyl-tetrahydro-1,3-thiazinhydrochlorid (1), Fp = 199–200°C, und 2-Thiono-4,6,6-trimethyl-tetrahydropyrimidin (2), Fp = 242°C.

Eingegangen am 1. Oktober 1963 [Z 593]

[1] J. Willems u. A. Vandenberghe, Ind. chim. belge 1958, 467.

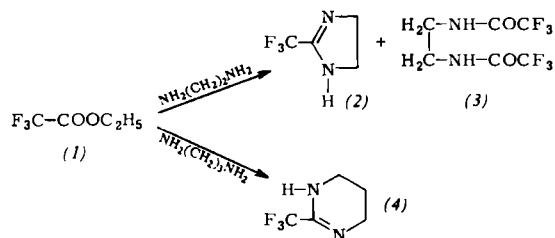
## 2-Trifluormethyl- $\Delta^2$ -imidazolin und $\Delta^2$ -tetrahydropyrimidin

Von Priv.-Doz. Dr. H. Baganz und Dr. L. Domaschke

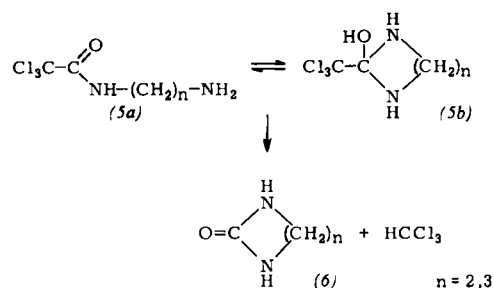
Organisch-Chemisches Institut der TU Berlin

Die Reaktion von Trifluor- und Trichlor-essigsäureäthylester mit aliphatischen Diaminen [1] wie Äthylendiamin und Trimethylendiamin führte, verglichen mit einer früheren Arbeit [2], zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während bei der Umsetzung von Trifluor-essigsäureäthylester (1) mit Äthylendiamin ohne Lösungsmittel [2] nur die Diacyl-Verbindung (3) erhalten wurde, gelang es in alkoholischer Lösung, 2-Trifluormethyl- $\Delta^2$ -imidazolin (2) [Fp = 110–112°C (subl.)] in 15-proz. Ausb. neben (3) zu isolieren. 2-Trifluormethyl-

$\Delta^2$ -tetrahydropyrimidin (4) [Fp = 108–110°C (subl.)] entsteht in 56-proz. Ausb. in alkoholischer Lösung aus (1) und Trimethylendiamin.



Trichlor-essigsäureäthylester liefert mit Äthylendiamin im Molverhältnis 2:1 das 1-Trichloracetyl-2-trichlormethyl- $\Delta^2$ -imidazolin [2]. Wird diese Reaktion in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diamin durchgeführt, so werden im Sinne einer Haloform-Spaltung Chloroform und die cyclischen Harstoffe (6) erhalten. Möglicherweise kann die Haloform-Spaltung – auf Grund der bei Derivaten der Trichlor-essigsäure mit bifunktionellen Verbindungen beobachteten Ring-Ketten-Tautomerie [3] – mit der ringoffenen (5a) oder ringgeschlossenen Form (5b) ablaufen.



Die Haloform-Spaltung stellt damit eine Konkurrenz zu der bisher bekannten Ringschlußreaktion, durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung unter Bildung von cyclischen Amiden, dar.

Eingegangen am 2. Oktober 1963 [Z 589]

[1] Zur Reaktion aliphatischer Diamine mit Trifluoracetonitril siehe R. N. Johnson u. H. M. Woodburn, J. org. Chemistry 27, 3958 (1962).

[2] M. M. Joullie u. A. R. Day, J. Amer. chem. Soc. 76, 2990 (1954).

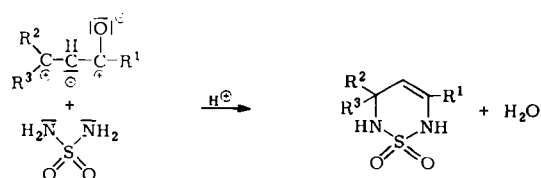
[3] H. Meerwein u. H. Sönke, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2375 (1931); H. Hibbert u. M. Greig, Canad. J. Chem. 1931, 254; vgl. auch Chem. Zbl. 1931, I, 3666 u. Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 199 (1932).

## Synthese von Derivaten des 1,2,6-Thiadiazin-1,1-dioxyds

Von Dr. Rolf Zimmermann und H. Hotze

Abteilung Allgemeine Organica der Firma  
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone reagieren mit Sulfurylamid in mit gasförmiger Salzsäure bei 0°C gesättigten alkoholischen Lösungen gemäß Schema 1



Schema 1

Tabelle 1. Beispiele für Reaktionen nach Schema 1.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Fp [°C]	Ausb. [%]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	141	80,5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	164–165	49
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p)Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	201	82
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p)Cl	212–213	79,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p)OCH <sub>3</sub>	199–200	79,2
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p)Cl	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p)OCH <sub>3</sub>	210	42
3,4,5-Methoxyphenyl	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (p)Cl	213–214	41

unter Ringschluß zu Derivaten des 1,2,6-Thiadiazin-1,1-dioxyds. Die Umsetzung wird zweckmäßig 1–2 h unter Rückfluß oder durch 15- bis 20-stündiges Rühren bei 20 bis 25 °C vorgenommen. Besonders glatt verläuft die Cyclisierung von Derivaten des Benzalacetophenons, die in p-Stellung mit Halogen substituiert sind. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

Maleinsäure oder deren Ester werden von Sulfurylamid in Fumarsäureester umgelagert. Eine Cyclisierung wurde bisher nicht erreicht.

Eingegangen am 1. Oktober 1963 [Z 592]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 21. Internationaler IUPAC-Kongreß

vom 10. bis 17. Juli 1963 in London

Vom 10. bis 17. Juli 1963 veranstaltete die IUPAC in London den 21. Kongreß für reine und angewandte Chemie.

Aus den Vorträgen:

#### Asymmetrische Bromierung von Olefinen und ungesättigten Säuren

G. Berti und A. Marsili, Pisa (Italien)

Optisch aktive Dibromalkane lassen sich durch Behandlung von Olefinen mit Brom in Gegenwart von Cinchona-Alkaloiden erhalten.  $\beta$ - $\gamma$ - und  $\gamma$ - $\delta$ -ungesättigte Säuren ergeben unter diesen Bedingungen optisch aktive Bromlactone. Diese neuartige asymmetrische Synthese gelang mit verschiedenen terminalen Alkenen sowie mit cis-2-Buten, Cyclopenten und Cyclohexen, aber nicht mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Verbindungen, welche dreifach substituierte Doppelbindungen besitzen.

Führt man die Reaktion in Gegenwart von Cinchonin oder Chinidin aus, so erhält man Produkte, in denen das (R)- oder (R:R)-Dibromid überwiegt, während bei Verwendung von Cinchonidin oder 9-Chlor-desoxycinchonidin das (S)- oder (S:S)-Enantiomere vorherrscht.

Die optische Aktivität der Produkte läßt sich durch die Annahme erklären, daß die von den Cinchona-Alkaloiden gebildeten Brom-Komplexe als asymmetrische Bromierungsmittel wirken und daß das Olefin den Komplex bevorzugt in der Weise angreift, daß die Wechselwirkung zwischen den Substituenten am Alkaloid und an der Doppelbindung möglichst klein bleibt.

Die neue Methode eröffnet einen einfachen Weg zur Darstellung optisch aktiver Halogenide, die auf andere Weise nur schwer zugänglich sind. Obwohl die optische Reinheit der Produkte gering ist, können sie für die Herstellung stereochemischer Beziehungen oder für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen verwendet werden.

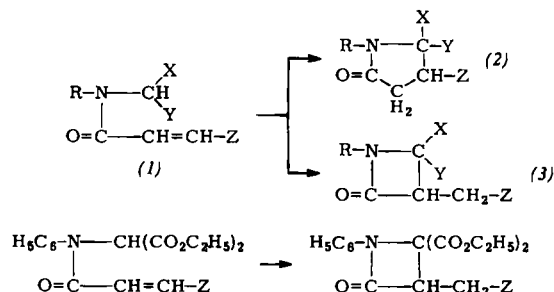
#### Eine neue $\beta$ -Lactam-Synthese [1]

Ajay K. Bose und M. S. Manhas, Hoboken, N.J. (USA)

Die Cyclisierung eines substituierten Acrylamids (1) könnte ein  $\gamma$ -(2) oder ein  $\beta$ -Lactam (3) ergeben. Es erschien möglich, die intramolekulare Michael-Addition zu beeinflussen; wenn nämlich Z in (1) stärker elektronenentziehend

wirkt als die Carbonyl-Gruppe, sollte ein  $\beta$ -Lactam entstehen.

Tatsächlich bildete sich beim Behandeln von (4) mit Piperidin ein  $\beta$ -Lactam [2], dessen IR-Spektrum bei 5,64  $\mu$  ( $\beta$ -Lactam-Carbonyl) [3] und bei 5,75  $\mu$  (Ester-Carbonyl) starke Maxima zeigte.



- (4) Z = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> → (8) Z = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 (5) Z = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (p), Fp = 137 °C → (9) Z = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (p), Fp = 119 °C  
 (6) Z = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (o), Fp = 88 °C → (10) Z = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (o), Fp = 78 °C  
 (7) Z = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> (m), Fp = 119 °C

Das p-Nitrozimtsäure-Derivat (5) konnte in 80 bis 90 % Ausbeute zum  $\beta$ -Lactam (9) cyclisiert werden, dessen Struktur durch IR- und NMR-Spektrum sowie durch Analyse bestätigt wurde. Das o-Nitrozimtsäure-Derivat (6) ergab (10), während (7) – nicht unerwartet – keinen Lactamring bildete. Der Einfluß mehrerer elektronenentziehender Gruppen [X, Y in (1)] auf die Aktivierung des Methin-Wasserstoffs in (1) (Z = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>) wurde geprüft. Eine aktivierende Gruppe bewirkte keine Cyclisierung (X = H, Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CN, CO<sub>2</sub>R oder COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ringschluß trat ein, wenn X = Y = CO<sub>2</sub>R war und wenn X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und Y = CN waren. Dabei entsteht ein  $\beta$ -Lactam mit dem Fp = 157–159 °C.

#### Ein neuer Typ von Aromaten-Komplexen

J. Chatt und J. M. Davidson, Runcorn Heath, Cheshire (England)

Bei dem Versuch, den ebenen d<sup>8</sup>-Ru(0)-Komplex [Ru(PP)<sub>2</sub>] (PP = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) durch Reduktion des d<sup>6</sup>-Komplexes [RuCl<sub>2</sub>(PP)<sub>2</sub>] mit Na/C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> in Tetrahydrofuran darzustellen, entstand ein Komplex [RuC<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(PP)<sub>2</sub>].

[2] Diese Verbindung wurde noch nicht völlig rein erhalten.

[3] J. C. Sheehan u. A. K. Bose, J. Amer. chem. Soc. 72, 5158 (1950); 73, 1761 (1951).

[1] Untersuchungen über Lactame IV. III. Mitteil.: A. K. Bose u. M. S. Manhas, J. org. Chemistry 27, 1244 (1962).