

Mesoionische Sechsringheterocyclen, VII¹⁾Synthese mesoionischer *s*-Triazine

Wolfgang Stadlbauer und Thomas Kappe*

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 15. März 1976

Die Kondensation von *N*-substituierten 2-Aminopyridinen (**1a–c**) mit Azamalonensäurederivaten (**2** und **7**) führt über die Allophansäureester **3a–c** zu den mesoionischen bicyclischen Verbindungen **4a–c**. In analoger Weise gibt das *N,N'*-disubstituierte Amidin **1d** **4d**.

Mesoionic Six-membered Heterocycles, VII¹⁾Synthesis of Mesoionic *s*-Triazines

Condensation of *N*-substituted 2-aminopyridines with derivatives of azamalononic acid (**2** and **7**) yields the mesoionic bicyclic compounds **4a–c** via the allophanates **3a–c** as intermediates. The *N,N'*-disubstituted amidine **1d** reacts in the same way to yield **4d**.

Nachdem fünfgliedrige mesoionische Heterocyclen vom Typ der Sydnone^{2–4)} als potentielle Ausgangssubstanzen für 1,3-dipolare Cycloadditionen⁴⁾ schon seit längerer Zeit großes Interesse finden, wurden in letzter Zeit auch einige mesoionische Sechsringsysteme bekannt^{5–14)}, wobei Stellung und Art der Heteroatome bereits in weiten Grenzen variiert wurden.

Über die Herstellung mesomerer 1,2,4-Triazinverbindungen wurde bereits von Prystas^{6,7)} berichtet. Die Synthese von *s*-Triazinen sollte in Anlehnung an die Arbeiten von Kappe und Lube⁸⁾ zur Herstellung von Pyrimidinbetainen durch Kondensation von 2-Aminopyridinen oder *N,N'*-disubstituierten Benzamidinen mit Azamalonensäurederivaten statt Malonylderivaten erfolgen. Als Analoga der Malonsäurederivate bieten sich der Nitrilotricarbonsäure-triäthylester **5** (entsprechend dem Methantricarbonsäureester), der Iminodicarbonsäure-diäthylester **7** (entsprechend dem Malonester) und Äthoxycarbonylisocyanat **2** (entsprechend dem Ketencarbonsäureester) an.

¹⁾ VI. Mittel.: G. Schindler, D. Furtunopulos und Th. Kappe, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 500 (1976).

²⁾ J. C. Earl und A. W. Mackney, J. Chem. Soc. **1935**, 899.

³⁾ W. Baker, W. D. Ollis und V. D. Poole, J. Chem. Soc. **1949**, 307.

⁴⁾ M. Ohta und H. Kato, Sydnone and other Mesoionic Compounds in Nonbenzoid Aromatics (J. P. Snyder), S. 117–248, Academic Press, New York-London 1969.

⁵⁾ Th. Kappe, P. F. Fritz und E. Ziegler, Monatsh. Chem. **102**, 412 (1971).

⁶⁾ M. Prystas, Collect. Czech. Chem. Commun. **32**, 4241 (1967).

⁷⁾ M. Prystas, V. Uchtylova und J. Gut, Collect. Czech. Chem. Commun. **38**, 934 (1972).

⁸⁾ Th. Kappe und W. Lube, Monatsh. Chem. **102**, 781 (1971).

⁹⁾ Th. Kappe und W. Golser, Synthesis **1972**, 312.

¹⁰⁾ H. Hagemann und K. Ley, Angew. Chem. **84**, 1063 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1011 (1972).

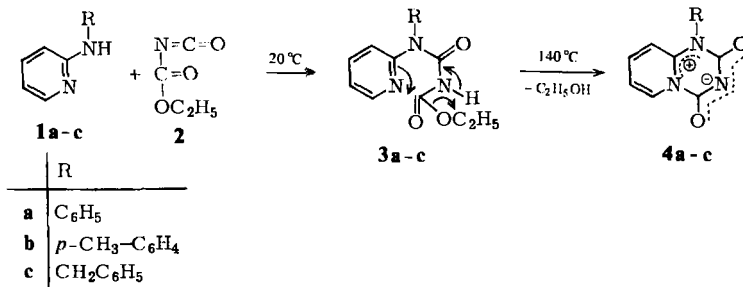
¹¹⁾ R. A. Coburn und B. Bhooshan, J. Org. Chem. **38**, 3868 (1973).

¹²⁾ R. A. Coburn und B. Bhooshan, J. Heterocycl. Chem. **12**, 187 (1975).

¹³⁾ Th. Kappe und R. Korchid-Zadeh, Synthesis **1975**, 247.

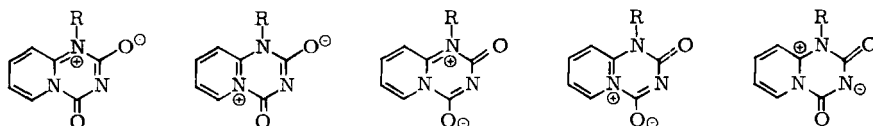
¹⁴⁾ K. T. Potts, R. Ehlinger und W. M. Nichols, J. Org. Chem. **40**, 2596 (1975).

Die Arbeiten von Potts¹⁴⁾ mit Chlorcarbonylphenylketen und von Coburn¹¹⁾ sowie Hagemann und Ley¹⁰⁾ mit entsprechenden Isocyanaten oder Senfölen ließen besonders die Verwendung von Äthoxycarbonylisocyanat als reaktionsfähiges Reagens erfolversprechend erscheinen.

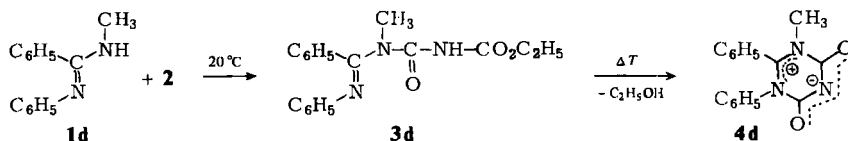


So erhält man bei der Umsetzung von *N*-substituierten 2-Aminopyridinen **1a-c** mit Äthoxycarbonylisocyanat (**2**) bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion und guten Ausbeuten ohne nennenswerte Nebenprodukte die Allophansäureester **3a-c**, die beim Erhitzen in inerten Lösungsmitteln wie Xylol unter Alkoholabspaltung zu den zwitterionischen Triazinen **4a-c** cyclisieren.

Die Beschreibung von **4a-c** ist nur durch eine Reihe mesomerer Grenzformen möglich, z. B.:



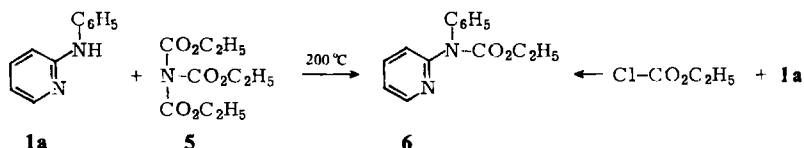
N,N'-disubstituierte Amidine besitzen das gleiche Strukturmerkmal (R-N=CR¹-NH-R²) wie die 2-Aminopyridine **1a-c**. Sie sollten daher in analoger Weise über entsprechende Allophansäureester zu monocyclischen mesomeren *s*-Triazinen reagieren. Ein analoges Reaktionsverhalten wurde auch bei der Darstellung mesomerer Pyrimidinderivate gefunden⁸⁾. Tatsächlich reagiert *N*-Methyl-*N'*-phenylbenzamidin (**1d**) mit Äthoxycarbonylisocyanat (**2**) bei 20 °C zum Allophansäureester **3d**. Der Ringschluß zum mesoionischen Triazin **4d** erfolgt in siedendem Cyclohexan.



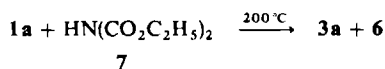
2-Mercaptopyridin und 2-Mercaptopyrimidin konnten mit reaktiven Malonsäurederivaten mit Erfolg zu mesoionischen Thiazinen umgesetzt werden⁹⁾. Eine Reaktion der genannten Mercaptoverbindungen mit **2** zu analogen Thiadiazinen war jedoch nicht zu erzielen.

Bringt man statt Äthoxycarbonylisocyanat (**2**) Nitrilotricarbonsäure-triäthylester (**5**) mit 2-Anilinopyridin (**1a**) zur Reaktion, indem man ein Gemisch beider Komponenten auf 200 °C erhitzt, so erhält man anstelle der gewünschten Kondensation der Ester- mit der Anilino-Gruppe eine Umamidierung einer Äthoxycarbonylgruppe von **5** auf den Amino-

stickstoff von **1a**. Es entsteht in guter Ausbeute *N*-Phenyl-*N*-(2-pyridyl)carbaminsäure-äthylester (**6**), der auch aus Chlorameisensäure-äthylester und **1a** hergestellt werden kann.



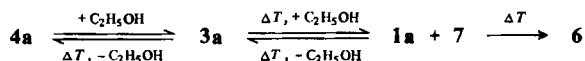
Führt man unter gleichen Bedingungen die Thermolyse mit Iminodicarbonsäure-diäthylester (**7**) und **1a** durch, so wird ein Gemisch mehrerer Verbindungen gebildet, aus welchem als Hauptprodukte der Carbaminsäureester **6** und das gesuchte Kondensationsprodukt, der Allophansäureester **3a** isoliert werden.



Da die Alkylierung des „Malonyl- α -aminopyridins“ in hohen Ausbeuten das 1-substituierte Zwitterion^{5,15)} liefert, sollte die analoge Umsetzung von 3,4-Dihydro-2*H*-pyrido[1,2-*a*]-s-triazin-2,4-dion mit Benzylchlorid zu **4c** führen. Tatsächlich erhält man aber das entsprechend 3-substituierte Triazin¹⁶⁾.

In alkoholischer Lösung werden die Triazine **4a–c** bei Raumtemperatur langsam zu **3a–c** abgebaut. Erwärmen oder Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure beschleunigt die Reaktion und führt weiter zu **1a–c**. Als zweites Reaktionsprodukt entsteht dabei auch Iminodicarbonsäure-diäthylester (**7**), der dünnschicht- und gaschromatographisch nachgewiesen wird. Das Gaschromatogramm zeigt neben **7** noch eine Verbindung, die als Carbaminsäure-äthylester (Urethan) identifiziert wurde. Da man dieses Ergebnis auch bei reinem, zu Vergleichszwecken eingespritztem **7** erhält, dürfte das Urethan ein beim Chromatographieren erhaltenes Zersetzungsprodukt sein, wie in ähnlicher Form schon bei der Gaschromatographie von Acylmalonestern gezeigt wurde¹⁷⁾.

Die Rückspaltung zu **1a–c** kann bereits bei der Bildung von **4a–c** aus **3a–c** beobachtet werden – bedingt durch den beim Ringschluß freiwerdenden Alkohol. Eine genaue Analyse der bei der Herstellung von **4a** anfallenden Mutterlauge zeigt neben der Entstehung von **1a** und **7** auch noch die Bildung des Carbaminsäureesters **6**, erklärbar durch teilweise Reaktion von **7** mit **1a** bei der Reaktionstemperatur von 140°C.



Da die Äthanolyse beim alkylierten Betain **4c** noch wesentlich schneller als bei den arylsubstituierten Triazinen **4a, b** verläuft, führt der Ringschluß von **3c** zu **4c** nur bei 110°C zu befriedigenden Ergebnissen, weil sonst die Rückreaktion und der Abbau zu **1c** überwiegen.

Beim monocyclischen Triazin **4d** erfolgt die Bildung des Zwischenproduktes, des Allophansäureesters **3d**, viel langsamer und erfordert außerdem mehr als die stöchiometrische Menge des Amidins **1d**, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten. **3d** cyclisiert bereits beim leichten Erwärmen zu **4d**, das gegenüber Nucleophilen viel empfindlicher ist als die pyrido-kondensierten Triazine **4a–c**.

¹⁵⁾ A. R. Katritzky, Chem. Ind. (London) 1955, 521. A. R. Katritzky und A. J. Waring, J. Chem. Soc. 1962, 1544.

¹⁶⁾ W. Stadlbauer und Th. Kappe, in Vorbereitung.

¹⁷⁾ H. Binder und K. Groke, Z. Naturforsch., Teil B 27, 659 (1972).

So erhält man beim Auflösen in Methanol für MS- oder UV-Spektren sofort die Spektren des Methylesters von **3d**. Die MS-Aufnahme mit direktem Probeneinlaß liefert jedoch die korrekte Masse für **4d**.

Außer Reaktionen mit nucleophilen Agentien sollten die Betaine **4a–d** als potentielle 1,4-Dipole auch Cycloadditionen mit Verbindungen wie Tetracyanäthylen oder Acetylendicarbonsäureester geben, wie sie an analogen mesoionischen Pyrimidinen durchgeführt wurden^{18–20}. Doch führten alle Versuche in dieser Richtung nicht zu einem Ergebnis, denn die Umsetzungen brachten stets ein undefiniertes Gemisch unzähliger Verbindungen, deren Trennung zwar versucht, aber als erfolglos abgebrochen wurde. Ein ähnliches Ergebnis wird auch von Coburn¹¹ berichtet.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich*, Proj. Nr. 2748.

Experimenteller Teil

2-(*p*-Toluidino)pyridin (**1b**): 13.5 g (120 mmol) 2-Chlorpyridin werden mit 10.7 g (100 mmol) *p*-Toluidin 1 h auf 200°C erhitzt. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgut. Man reibt mit Äther an, filtriert das hellgelbe Hydrochlorid ab und setzt mit 200 ml 1 N NaOH durch kurzes Aufkochen die Base frei. Nach dem Abfiltrieren wird mit 1 Liter Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Farbloses Pulver vom Schmp. 105°C (aus Methanol/Wasser); an der Luft langsame Braunfärbung. Ausb. 16.3 g (88%).

¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.2 ppm (s, CH₃), 6.5–7.7 (m, 7 arom. H), 8.1 (dd, *J* = 2 und 6 Hz, α-Pyridin-H), 8.7 (s, NH). – MS: *m/e* = 185 (7%), 184 (56%, M⁺), 183 (100%, M – 1), 168 (17%, M – 16), 91 (16%), 78 (20%), 77 (19%), 51 (19%), 44 (37%).

C₁₂H₁₂N₂ (184.2) Ber. C 78.21 H 6.58 N 15.21 Gef. C 77.98 H 6.71 N 15.08

N-Phenyl-*N*-(2-pyridyl)carbaminsäure-äthylester (**6**)

a) 8.5 g (50 mmol) 2-Anilinopyridin (**1a**) und 11.6 g (50 mmol) Nitrilotricarbonsäure-triäthylester (**5**) werden im Ölbad auf 200°C erhitzt. Das Reaktionsgut verfärbt sich bräunlich und erstarrt beim Abkühlen zu einem öligen Produkt, das mit Petroläther angerieben wird. Ausb. 6.1 g (51%).

b) 8.5 g (50 mmol) **1a** und 5.0 g (50 mmol) Triäthylamin in 100 ml Benzol werden mit 5.4 g (50 mmol) Chlorameisensäure-äthylester versetzt. Man erhitzt 30 min zum Sieden und filtriert dann das unlösliche Triäthylaminhydrochlorid ab. Nachdem man gut mit heißem Benzol nachgewaschen hat, engt man das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein und reibt das zurückbleibende Öl mit Petroläther an. Man erhält 5.7 g (48%) farblose Prismen vom Schmp. 43–46°C (aus Petroläther). – IR (KBr): 3040–2890 w (CH), 1710 s (C=O), 1575 m, 1565 sh, 1525 w cm⁻¹.

C₁₄H₁₄N₂O₂ (242.3) Ber. C 69.40 H 5.82 N 11.57 Gef. C 70.16 H 5.85 N 11.58

4-Phenyl-4-(2-pyridyl)alophansäure-äthylester (**3a**): 3.4 g (20 mmol) 2-Anilinopyridin (**1a**) in 40 ml Benzol werden mit 2.3 g (20 mmol) Äthoxycarbonylisocyanat (**2**) versetzt^{21, 22}. Die Lösung verfärbt sich bräunlich und erwärmt sich. Man engt i. Vak. zur Trockne ein, reibt mit Aceton an und erhält 2.8 g (49%) farblose Prismen vom Schmp. 116°C (aus Wasser/Methanol).

IR (KBr): 3100–2700 m (NH, CH, breit), 1765 s (C=O), 1680 m (C=O), 1655 sh, 1610 sh, 1580 m, 1560 m cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.2 ppm (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 4.2 (q, *J* =

¹⁸⁾ Th. Kappe und W. Lube, *Angew. Chem.* **83**, 967 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 825 (1971).

¹⁹⁾ K. T. Potts und M. Sorm, *J. Org. Chem.* **36**, 8 (1971).

²⁰⁾ K. T. Potts und M. Sorm, *J. Org. Chem.* **37**, 1422 (1972).

²¹⁾ R. W. Lamon, *J. Heterocycl. Chem.* **6**, 261 (1969).

²²⁾ A. J. Speciale, L. R. Smith und J. E. Fedder, *J. Org. Chem.* **30**, 4306 (1965).

7 Hz, CH₂), 6.5–6.7 (m, 1 arom. H), 7.0–8.0 (m, 7 arom. H), 8.5 (dd, *J* = 2 und 6 Hz, α -Pyridin-H), 12.3 (s, NH).

C₁₅H₁₅N₃O₃ (285.3) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73 Gef. C 63.02 H 5.41 N 14.74

4-(2-Pyridyl)-4-(*p*-tolyl)allophansäure-äthylester (3b): 3.7 g (20 mmol) **1b** werden analog zu **3a** mit 2.3 g **2** umgesetzt. Man erhält 3.4 g (57%) farblose Nadeln vom Schmp. 110–112°C (aus Aceton).

IR (KBr): 3100–2700 m (NH, CH, breit), 1770 s (C=O), 1680 m (C=O), 1585 m, 1565 m, 1500 s cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.3 ppm (t, *J* = 8 Hz, CH₃), 2.4 (s, *p*-Tolyl-CH₃), 4.2 (q, *J* = 8 Hz, CH₂), 6.5–6.7 (m, 1 arom. H), 7.0–7.9 (m, 6 arom. H), 8.4 (dd, *J* = 2 und 6 Hz, α -Pyridin-H), NH auf dem Spektrum nicht sichtbar.

C₁₆H₁₇N₃O₃ (299.3) Ber. C 64.21 H 5.72 N 14.04 Gef. C 64.49 H 5.59 N 14.20

4-Benzyl-4-(2-pyridyl)allophansäure-äthylester (3c): 3.7 g (20 mmol) **1c** werden analog zu **1a** mit 2.3 g (20 mmol) **2** umgesetzt. Man erhält 3.2 g (53%) farblose Plättchen vom Schmp. 92–96°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 3100–2800 m (NH, CH, breit), 1760 s (C=O), 1675 m (C=O), 1580 sh, 1570 m cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.3 ppm (t, *J* = 7 Hz, CH₃), 4.2 (q, *J* = 7 Hz, CH₂), 5.2 (s, Benzyl-CH₂), 7.05–8.0 (m, 8 arom. H), 8.5 (dd, *J* = 2 und 6 Hz, α -Pyridin-H), NH auf dem Spektrum nicht sichtbar. – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 320 (3.29), 280 (3.68), 240 (4.09), 215 sh (4.08) nm.

C₁₆H₁₇N₃O₃ (299.3) Ber. C 64.21 H 5.72 N 14.04 Gef. C 63.99 H 5.85 N 13.97

4-Methyl-4-[α -(phenylimino)benzyl]allophansäure-äthylester (3d): 2.1 g (10 mmol) **1d** werden mit 0.60 g (50 mmol) **2** in 50 ml Äther versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Die Mutterlauge wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand zusammen mit dem abfiltrierten Niederschlag vorsichtig unter Vermeidung von stärkerem Erhitzen aus Cyclohexan/Äther umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (31%) farblose Prismen vom Schmp. 110°C.

IR (KBr): 3600–3400 w (NH), 3080–2900 m (CH), 1785 s (C=O), 1775 sh, 1690 m (C=O), 1640 sh, 1625 s, 1595 s, 1510 m cm⁻¹.

C₁₈H₁₉N₃O₃ (325.4) Ber. C 66.45 H 5.89 N 12.91 Gef. C 66.11 H 5.78 N 12.99

4-Oxo-1-phenyl-4H-pyrido[1,2-*a*]-s-triazin-1-ium-2-olat (4a): 0.85 g **3a** werden in 30 ml Xylol 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich lange, farblose Nadeln ab, die abfiltriert werden. Aus Methylenchlorid/Petroläther erhält man 0.40 g (51%) farblose Nadeln vom Schmp. 265–267°C.

IR (KBr): 3110–3000 w (CH), 1850 w, 1790 w, 1730 sh, 1725 s (C=O), 1670–1610 s (C=O), 1580 m, 1520 sh, 1500 s cm⁻¹.

C₁₃H₉N₃O₂ (239.2) Ber. C 65.24 H 3.79 N 17.57 Gef. C 65.36 H 3.88 N 17.54

4-Oxo-1-(*p*-tolyl)-4H-pyrido[1,2-*a*]-s-triazin-1-ium-2-olat (4b): 0.90 g **3b** werden analog **3a** umgesetzt. Ausb. 0.25 g (35%) farblose Nadeln vom Schmp. 309°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3120–2980 w (CH), 1730 m (C=O), 1660 s (C=O), 1615 m, 1560 w, 1520 sh, 1500 s cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.4 ppm (s, CH₃), 6.5–8.5 (m, 7 arom. H), 9.1 (dd, *J* = 2 und 6 Hz, α -Pyridin-H). – MS: *m/e* = 254 (8%, M + 1), 253 (49%, M⁺), 252 (100%, M – 1), 211 (16%, M – NCO), 183 (12%), 182 (7%), 181 (7%), 168 (6%), 44 (6%).

C₁₄H₁₁N₃O₂ (253.3) Ber. C 66.41 H 4.37 N 16.59 Gef. C 66.71 H 4.49 N 16.53

1-Benzyl-4-oxo-4H-pyrido[1,2-*a*]-s-triazin-1-ium-2-olat (4c): 0.60 g **3c** werden in 30 ml Toluol auf 100°C erhitzt, bis sich farblose Nadeln abscheiden. Man filtriert ab und wäscht mit wenig kaltem Aceton. Ausb. 0.25 g (48%) farblose Nadeln vom Schmp. 215°C (aus Methylenchlorid/Petroläther).

IR (KBr): 3100–2980 w (CH), 1730 m (CO), 1670–1610 s (C=O), 1560 w, 1500 m, 1485 sh cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 5.4$ ppm (s, Benzyl- CH_2), 7.2–8.5 (m, 8 arom. H), 9.1 (dd, $J = 2$ und 6 Hz, α -Pyridin-H). – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 315 (3.65), 285 sh (3.39), 235 (3.97), 220 sh (3.92) nm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ (253.3) Ber. C 66.41 H 4.37 N 16.59 Gef. C 65.96 H 4.21 N 16.78

1-Methyl-4-oxo-5,6-diphenyl-4,5-dihydro-s-triazin-1-ium-2-olat (4d)

a) 2.1 g (10 mmol) **1d** in 50 ml Benzol werden mit 0.60 g (5.0 mmol) **2** versetzt. Man erhitzt 10 min zum Sieden, engt zur Trockne ein und reibt mit Aceton an. Ausb. 0.35 g (25%).

b) 0.50 g **3d** werden in 100 ml Cyclohexan suspendiert und 15 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen farblose Nadeln aus, die abfiltriert werden. 0.20 g (50%) farblose Nadeln (aus Cyclohexan oder Aceton) vom Schmp. 255°C.

IR (KBr): 3500–2900 w (breit, CH), 1725 m (C=O), 1680 s (C=O), 1600 w, 1520 w cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 3.05$ ppm (s, CH_3), 6.8–7.3 (m, 8 arom. H), 7.4–7.6 (m, 2 arom. H). – MS (Direkteinlaß der festen Probe): $m/e = 280$ (13%, $\text{M} + 1$), 279 (70%, M^+), 278 (71%, $\text{M} - 1$), 235 (6%), 181 (17%), 180 (100%, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}^+ = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$), 119 (10%), 118 (67%, Phenylketen), 106 (13%), 105 (6%), 104 (10%), 103 (6%), 91 (10%), 83 (6%), 78 (10%), 77 (100%, Phenyl), 76 (6%). – MS (nach Lösen in Methanol): $m/e = 312$ (12%), 311 (54%, M^+ , 4-Methyl-4-[α -(phenylimino)benzyl]allophansäure-methylester), 297 (4%), 280 (8%, $\text{M} - \text{CH}_3\text{O}$), 191 (10%), 180 (10%), 178 (4%), 151 (15%), 150 (100%), 149 (8%), 148 (48%, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3) = \text{C} = \text{O}$), 136 (4%), 120 (8%), 119 (61%, Phenylisocyanat), 118 (42%, Phenylketen), 106 (4%), 105 (40%), 104 (15%), 103 (4%), 93 (17%), 92 (6%), 91 (21%, Anilin), 83 (4%), 78 (6%), 77 (61%, Phenyl), 76 (4%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (279.3) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.04 Gef. C 69.17 H 4.82 N 14.84

Äthanolyse von 4a–d und 3a–d

a) 0.60 g **4a** werden in 200 ml Äthanol 30 min auf 40–50°C erwärmt. Man engt i. Vak. zur Trockne ein, löst in wenig Aceton und filtriert ab. Die Mutterlauge wird erneut zur Trockne eingengt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.60 g **3a** (84%), Identität durch Misch-Schmp. und IR überprüft.

b) 1.0 g **3a** in 50 ml Äthanol werden mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Man erhitzt 1 h zum Sieden und engt dann zur Trockne ein. Nach Anreiben des entstandenen Öls mit wenig Benzol erhält man farblose bis gelbliche Kristalle. Ausb. 0.50 g **1a** (72%), Identität durch Misch-Schmp. und IR überprüft.

c) Das Reaktionsgemisch von b) und e) wird gaschromatographisch auf 7 untersucht. Man findet 2 Peaks: der erste, scharfe, wird als Urethan identifiziert, der zweite, breite, als Iminodicarbonsäure-diäthylester (7). Dasselbe Ergebnis erhält man auch bei einem zu Vergleichszwecken hergestellten reinen Iminodicarbonsäure-diäthylester²³⁾.

d) Dünnschichtchromatographischer Nachweis von 7: Das in Äthanol gelöste Reaktionsgemisch von b) und e) und ein Vergleichsgemisch, das ebenfalls in Äthanol gelöst ist, werden auf einer DC-Alufolie (Merck, Kieselgel HF₂₅₄) in Methanol/Benzol (1:19) als Laufmittel getrennt. Die gut getrocknete Folie wird 5 min einer Chlorgasatmosphäre ausgesetzt und nach gutem Abblasen mit Luft durch eine wäbr. Kaliumjodid-Stärkelösung als Sprühreagens angefärbt: Blauviolette Färbung des Iminodicarbonsäure-diäthylesters (7) im Reaktions- und Vergleichsgemisch mit identischen R_F -Werten (0.6). Ein zu Vergleichszwecken mitgelaufenes Urethan wird ebenfalls angefärbt, besitzt aber einen kleineren R_F -Wert (0.45) als 7 und kann im Reaktionsgemisch nicht gefunden werden.

²³⁾ L. G. R. Tomkins und E. F. Degering, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2617 (1947).

e) Engt man die bei der Herstellung von **4a** anfallende xyloische Mutterlauge i. Vak. ein, findet man als Rückstand 0.3 g einer farblosen Substanz, die nach Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol 0.050 g **6** (10%) und 0.15 g **1a** (30%) liefert.

Für **4b, c** bzw. **3b, c** gilt a) bis e) in analoger Weise.

f) Für **4d** gilt a) analog, nur tritt die Äthanolyse schon vollständig bei Raumtemp. ein; ein Erwärmen ist nicht notwendig.

g) Für **3d** gilt b) in analoger Weise, doch ist nur leichtes Erwärmen notwendig.

[105/76]