

279. Thermolyse von Carbamoylaziden I. Hochvakuumthermolyse von Dialkylcarbamoylaziden

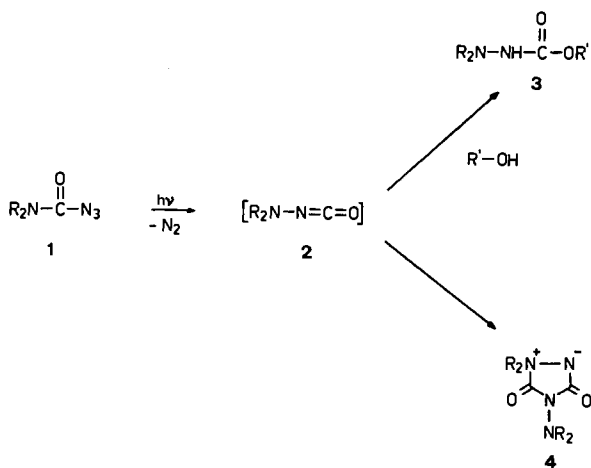
von **Werner Reichen**

Institut de chimie organique de l'Université,
2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne, Switzerland

(9. VI. 76)

Flash vacuum thermolysis of dialkylcarbamoyl azides. – *Summary.* Thermolysis of several N,N-dialkylcarbamoyl azides **1** in high vacuum gave good yields of 5,5-dialkyl-3-dialkylamino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-id (**4**) formed by thermal *Curtius* rearrangements and dimerisation of the resulting N,N-dialkylaminoisocyanates **2**.

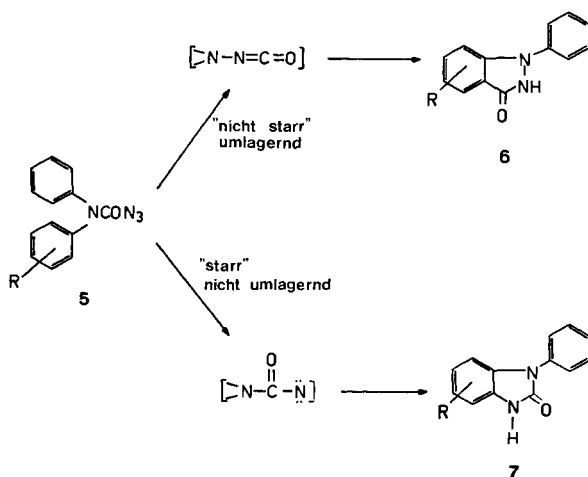
Einleitung. – Im Laufe der vergangenen zehn Jahre ist die photolytische Zersetzung von mono- und disubstituierten Carbamoylaziden eingehend untersucht worden [1–7]. Unter diesen Bedingungen gehen die beiden bisher untersuchten Dialkylcarbamoylazide **1** (R = CH₃, C₂H₅) eine *Curtius*-Reaktion ein und lagern sich zu den entsprechenden Isocyanatoaminen **2** um [1] [6] [7]; sie zeigen damit das typische Verhalten von sog. «nicht starren» Aziden. **2** konnte bisher noch in keinem Falle isoliert werden, da es auch bei tiefen Temperaturen sofort weiterreagiert; in protischen Lösungsmitteln wird es direkt von diesen abgefangen, wie die gewöhnlichen Isocyanate, unter Ausbildung einer Amid-Funktion (3). In aprotischen Lösungsmitteln hingegen erfolgt die Weiterreaktion durch Dimerisierung in Form einer [3 + 2]-Cycloaddition¹⁾



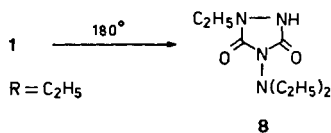
¹⁾ Die Ausbeuten in diesen photolytischen Versuchen lagen im Bereich von 20–40%; damit darf das Vorkommen einer Nitrenreaktion *a priori* nicht ausgeschlossen werden.

zu den beiden 3,5,5-trisubstituierten 2,4-Dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-iden **4** ($R = C_2H_5$) [7]²⁾.

Substituierte Diarylcarbamoylazide **5** gehen unter photolytischen Bedingungen auch die *Curtius*-Reaktion ein, daneben werden aber Produkte gebildet, die über den Weg einer (zumindest formalen) Nitrenbildung entstanden sein müssen [5] (sog. «starre» Azidzersetzung [1]). Der erste Weg führt zu den Indazolonen **6** und der letztere zu Benzimidazolonen **7**, in beiden Fällen durch intramolekulare elektrophile Substitution der Zwischenprodukte.



Systematische Untersuchungen über das thermische Verhalten von Carbamoylaziden fehlen bis anhin. *Stollé* [9–12] fand, dass Diphenylcarbamoylazid (**5**, $R = H$) bei der Thermolyse ausschliesslich «nicht starr» reagiert, während eine amerikanische [5] und eine japanische [2–5] Gruppe festgestellt haben, dass einige substituierte **5**, sowie Benzylphenylcarbamoylazide, auch bei der Thermolyse den Dualismus Umlagerung *vs.* Nicht-Umlagerung nebeneinander aufweisen. *Lwowski et al.* [6] thermolysierten Diäthylcarbamoylazid **1** ($R = C_2H_5$) bei 180° in Lösung und erhielten aus dem Reaktionsgemisch 1-Äthyl-4-diäthylamino-urazol **8** in geringer Ausbeute (17%).



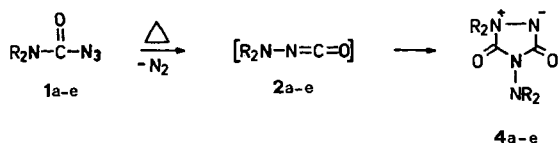
Im Rahmen von Versuchen zur Aufklärung des Verhaltens von Carbamoylaziden **1** unter thermischen Bedingungen stellten sich für uns vor allem die folgenden Fragen: Welcher der beiden Reaktionswege wird bevorzugt eingeschlagen, Nitren-Bildung oder *Curtius*-Umlagerung? Und – für den zweiten Fall –: Ist es möglich, Isocyanatoamine **2** in monomerem Zustand zu fassen? Dieses hat sich nämlich bereits mehr-

²⁾ **3** ($R = CH_3$) erhält man auch bei der Behandlung von *N,N*-Dialkylaminophosphoramidat-anionen mit Kohlendioxyd [8], und es ist naheliegend, dass auch dabei die Stufe des intermediären **2** ($R = CH_3$) berührt wird.

fach als ausgezeichnete Ausgangssubstanz zu einem breiten Spektrum heterozyklischer Verbindungen erwiesen [1] [7] [8] [13–15]³⁾.

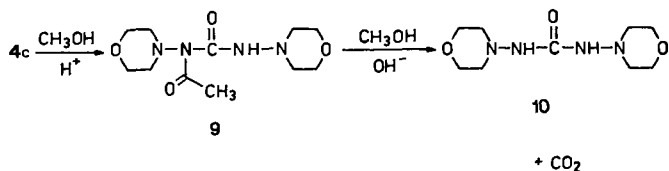
Für unser Vorhaben schied Thermolyse in Lösung aus. Die dabei entstehenden **2** gehen unter diesen energischen Bedingungen (180°, mehrere Std.) Folgereaktionen ein, die zum Teil jener von *Lwowski* [6] erwähnten entsprechen; daneben werden aber auch gänzlich andere Reaktionswege beschrieben [16]. Wir entschieden uns daher für die Thermolyse in der Gasphase im Hochvakuum; die entstehenden **2** sollten dann bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes kondensiert werden.

Resultate. – Die Thermolysen von Dimethyl- (**1a**) bzw. Diäthylcarbamoylazid (**1b**), bei 360° ergaben kristalline Produkte in Ausbeuten von 61 bzw. 69%, die aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als die entsprechenden 5,5-Dialkyl-3-dialkylamino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-ide **4a** bzw. **4b** identifiziert wurden. Dagegen konnten im Falle von Morpholino- (**1c**) und Piperidinocarbonylazid (**1d**) bereits bei 300° bzw. 315° je ein einheitliches Produkt in 91 bzw. 93% Ausbeute direkt aus dem Thermolysenrohr isoliert werden. Die beiden Carbonylab-sorptionen im IR. (KBr) bei 1720 und 1850 bzw. 1695 und 1835 cm⁻¹ deuteten auf Verbindungen mit dem Grundgerüst der Triazolidine **4**; die erstaunlich hohen Schmelzpunkte von 249° bzw. 269° – sie fallen damit weit aus dem Rahmen aller bisher bekannten Kondensationsprodukte der Isocyanatoamine [8] [13] [14] – sowie das Fehlen eines Signals im MS. oberhalb jenes, das dem Molekulargewicht des monomeren **2c** bzw. **2d** entsprach, liessen aber einen experimentellen Nachweis der Struktur als angebracht erscheinen.



- a) R = CH₃
- b) R = C₂H₅
- c) R₂ = CH₂CH₂-O-CH₂CH₂
- d) R₂ = (CH₂)₅
- e) R = CH(CH₃)₂

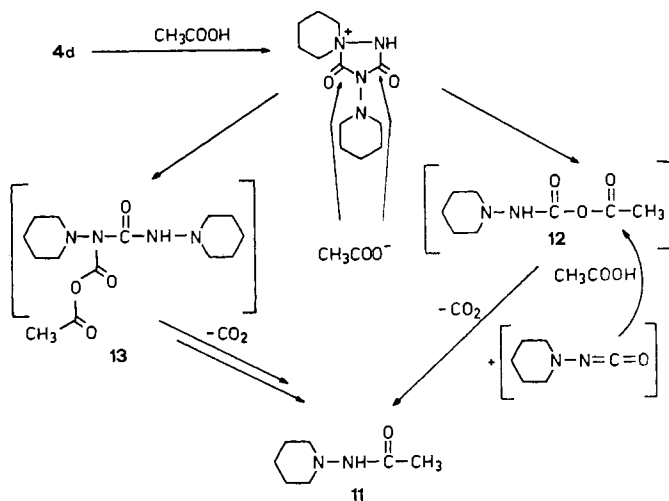
Behandlung von **4c** mit Methanol und einer katalytischen Menge Salzsäure ergab N,N'-Dimorpholino-N-methoxycarbonylharnstoff (**9**), welcher in methanolisch-wässriger Kalilauge zur instabilen Carbamidsäure verseift wird und nach Decarboxy-



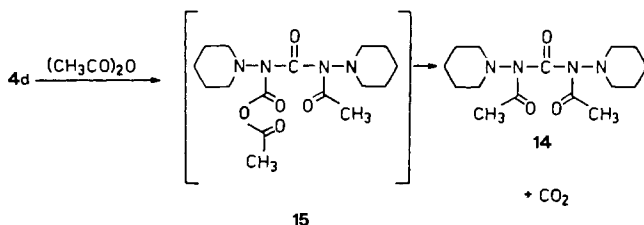
³⁾ Wird **1** (R = CH₃, C₂H₅) in *t*-Butylisocyanat photolysiert, addiert sich **2** an dieses und bildet das entsprechende 5,5-Dialkyl-3-(*t*-butyl)-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-ide. In diesen zwei Fällen – bisher als einzigen [7] [13–15] – ist die Cycloaddition bei 90° reversibel; **2** kann dann mit einem anderen gegenwärtigen Reaktionspartner abgefangen werden.

lierung als N,N'-Dimorpholinoharnstoff **10** vorliegt. Die Strukturzuordnungen erfolgten aufgrund der Elementaranalysen sowie der spektroskopischen Daten.

Wird **4d** in Essigsäure gekocht, so kann ausschliesslich N-Piperidino-acetamid (**11**) isoliert werden. Auf der Basis der angenommenen Struktur **4d** lässt sich der Ablauf in folgender Weise erklären: Nach Protonierung des Stickstoffatoms N(1) erfolgt nukleophiler Angriff des Acetat-anions auf eine der beiden Carbonylgruppen C(2) oder C(4). Im Falle von C(2) bildet sich das gemischte Anhydrid von Essigsäure und N-Piperidino-carbaminsäure (**12**) und ein Äquivalent **2d**. Letzteres wird von Essigsäure abgefangen und bildet auch **12**. Von diesen gemischten Carbaminsäureanhydriden ist bekannt, dass sie sich unter Decarboxylierung in die entsprechenden Acetamide umlagern [17] [18]. Im Falle des Angriffs auf C(4) öffnet sich auch wieder die N(5),C(4)-Bindung zu **13**, das sich seinerseits umlagert und endlich weiter acetyliert wird.

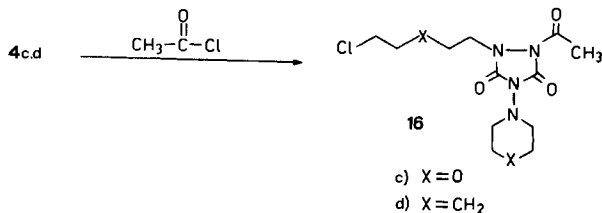


Ersetzt man die Essigsäure durch Acetanhydrid, so erhält man N,N'-Diacetyl-N,N'-dipiperidinharnstoff (**14**). Man darf annehmen, dass N(1) zuerst acetyliert wird und das Acetat-anion nun nur noch C(4) angreift. Ringöffnung führt wieder zu einem gemischten Anhydrid **15**, das Kohlendioxid eliminiert und sich zu **14** umlagert.

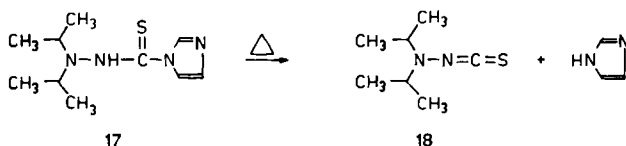


Aus diesen Versuchen geht hervor, dass mit Sicherheit in den aus der Thermolyse erhaltenen Produkten **4c** und **4d** die Grundstruktur N(5)-N(1)-C(2)-N(3)-N (bei **14**) und gleichzeitig aber auch N(5)-N(1)-C(2)-N(3)-C(4) (bei **9**) vorliegen muss. Dass es sich sodann um spirocyclische Verbindungen handelt, kann durch Addition von

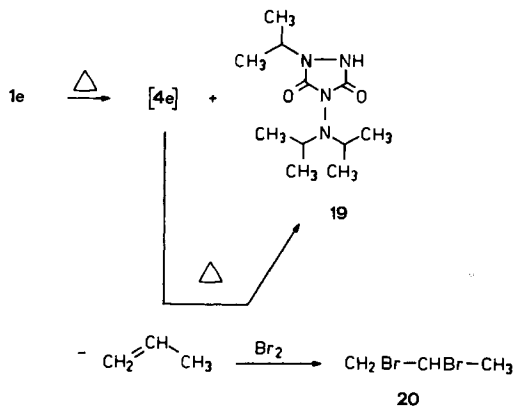
Acetylchlorid an **4c,d** gezeigt werden: Es bildet sich dabei 1-(3'-oxa-5'-chloropentyl)-2-acetyl-4-morpholino-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**16c**) bzw. das Dimethylenanalogon **16d**. Offenbar greift also das Chloridion nicht wie das Acetat C(4) an, sondern es wird direkt alkyliert durch eine mit dem quaternären Stickstoffatom N(5) verbundene Methylengruppe; der Triazolidinring wird dabei nicht angegriffen.



Anthoni et al. [19] [20] haben Vakuumthermolysen von N,N-Dialkylthiocarbonylimidazolen, u.a. **17**, durchgeführt (Modifikation der Methode von *Staab* [21] zur Herstellung von Isothiocyanaten). Dabei fanden sie, dass zumindest ein Vertreter der dabei entstehenden Isothiocyanatodialkylamine, nämlich **18**, sogar noch bei Raumtemperatur als Monomeres ziemlich beständig ist. Isothiocyanatodiisopropylamin **2e** kondensierte sich jedoch in unserem Falle ebenso vollständig zum Dimeren wie die entsprechenden **2** mit kleineren Alkylgruppen. Es sind also nicht nur sterische Gründe [19] [20] für die Stabilität des Monomeren **18** verantwortlich, sondern auch die geringere Elektrophilie des Isothiocyanat-Kohlenstoffatoms gegenüber dem Isothiocyanat-Kohlenstoffatom.



Bei der Thermolyse von **1e** resultierte ein Produktgemisch, dessen IR.-Spektrum neben den zwei für die Struktur **5** charakteristischen Carbonylabsorptionen um 1810 und 1700 cm^{-1} noch eine weitere bei 1765 cm^{-1} mit schwächerer Intensität aufwies.



Diese zweite Verbindung konnte durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden und aufgrund der NMR.- und MS.-Daten (Verlust einer Isopropylgruppe) als 1-Isopropyl-4-diisopropylamino-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**19**) identifiziert werden. **19** konnte auch direkt aus **4e** durch Erwärmen auf 95° erhalten werden. Dabei erfolgte Gasentwicklung: Propen konnte durch Abfangen mit Brom zu 1,2-Dibrompropan (**20**) nachgewiesen werden. Eine ähnliche Reaktion wurde für **4b** beschrieben [7] und ist sicher auch Ursache der Bildung von **8** bei der Thermolyse von **1b** in Lösung [6].

Unsere Versuche haben gezeigt, dass einfachere aliphatische Aminoisocyanate **2** auch durch Hochvakuumthermolyse des Azidvorgängers **1** nicht monomer erhalten werden können, andererseits scheinen sie aber thermisch sehr stabil zu sein, wie übrigens auch die Azide. Die Thermostabilität für diese weist beachtliche Unterschiede auf; während im Falle von **1d** bei einer Thermolysetemperatur von 315° 93% **4d** erhalten wurden, fand bei **1b** unter den gleichen Bedingungen die Curtius-Reaktion gar nicht statt; das Ausgangsmaterial destillierte unzersetzt in die Kühlfalle, und auch bei 360° verlief die Umsetzung nur zu 75%. Eine sekundäre thermische Reaktion des in der Gasphase gebildeten **2** scheint zudem nicht in nennenswertem Ausmass stattzufinden. Somit glauben wir eine repräsentative Methode zur Herstellung des Verbindungstyps **4** mit aliphatischen Substituenten gefunden zu haben; durch geringe technische Modifikationen der Thermolyseapparatur können in einem Arbeitsgang auch grössere Ansätze verarbeitet werden.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. H. Dahn für die Besorgung der notwendigen finanziellen Mittel sowie seine beratende Mitwirkung beim Verfassen dieses Manuskripts.

Experimenteller Teil

Allgemeines. – Alle Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen wurden mittels einer Schmelzpunktapparatur Büchi (nach Dr. Tottoli) gemessen und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. Thommen im mikrochemischen Laboratorium der Universität Basel durchgeführt. Alle Produkte, für welche keine Analysendaten angegeben sind, sind aus der Literatur bekannt; die dort angeführten physikalischen Daten stimmen mit jenen unserer Verbindungen überein. IR.-Spektren wurden mittels eines Spektrophotometers Beckmann IR-20A (Angaben in cm^{-1}) aufgenommen; die NMR.-Spektren auf einem Varian A-60-A (Angabe der chemischen Verschiebung – Bereiche oder Signalzentren – in ppm relativ zum internen Standard TMS = 0,0 ppm; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplet, *q* = Quintett, *m* = Multiplet; (Anzahl H)). – Die MS.-Spektren wurden mit einem Apparat Bell-Howell CEC 21-490 registriert: Ionisationsspannung 70 eV (Angaben in m/e^+ (rel. %), M^+ = Molekular-pik)⁴⁾.

Allgemeine Vorschrift für die Thermolysen. – Ein Pyrexglasrohr von 60 cm Länge und 5–30 mm Durchmesser wurde an einem Ende verschlossen und zu einem leicht abgewinkelten Kolben ausgeblasen. Das andere Ende wurde so verengt, dass es mittels eines kurzen Schlauchstückes mit einer Kühlfalle verbunden werden konnte. Mittels eines zweiten, engeren Glasrohres wurde das zu thermolisierende **1**⁵⁾ direkt in den Kolben gegeben. Sodann wurde das Glasrohr in den vorgeheizten Thermolysenofen (rohrförmig, Länge: 40 cm, Innenquerschnitt: 5 cm) eingeschoben und *via* Kühlfalle mit einer Hochvakuumpumpe (Speedivac ED 20) verbunden. Das vorgelegte **1** wurde in Trockeneis/Aceton abgekühlt und das System auf mind. 0,01 Torr evakuiert.

⁴⁾ Der Autor dankt Herrn H. Serra für die zum Teil technisch schwierige Aufnahme der Massenspektren.

⁵⁾ Die Reinheitsanforderungen an die verwendeten Azide **1** sind gering; man erhielt sie durch 24stdg. Kochen der entsprechenden Carbamoylchloride mit 3- bis 5fachem Überschuss an fein gepulvertem Natriumazid in Aceton und anschliessendem Entfernen von Lösungsmittel und leichtflüchtigen Bestandteilen.

Das Kühlgemisch wurde sodann entfernt und der Kolbeninhalt je nach Flüchtigkeit des Azides gekühlt oder erwärmt, so dass der durch die Stickstoffentwicklung entstehende Druck 0,05 Torr nicht überschritt. In allen Fällen kondensierte sich **4** unmittelbar an beiden Enden des Thermolysenrohres beim Ofenausgang (offenbar wird ein Teil des intermediär entstandenen **2** durch den Stickstoffdruck ins Ausgangsgefäß zurückgeblasen). Unter idealen Bedingungen blieb die Kühlfalle leer, während sonst nur Startmaterial gefunden werden konnte. Nach Ende der Reaktion, wenn sich keine Flüssigkeit mehr im Kolben befand (oder nur noch Spuren einer braunen Masse in den Fällen, da undestilliertes **1** verwendet wurde), kühlte man das Thermolysenrohr auf RT. ab und stellte im System Normaldruck her. Das Produkt wurde mit Chloroform (bei **4c**, **d** unter Zusatz von abs. Methanol) herausgelöst und aus diesen Lösungen durch Zusatz von Hexan oder Äther kristallisiert.

Angaben: Thermolysentemperatur, Ausbeute, Smp., Lit. bzw. IR-, NMR-, MS.-Daten, Elementaranalyse.

5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-id (**4a**). 300°, 61%, 168°, [8].

5,5-Diäthyl-3-dimethylamino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-id (**4b**). 360°, 69%, 93°, [6].

5-(4'-Oxapentamethylen)-3-morpholino-3,5-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-id (**4c**). 300°, 91%, 249°, [—]. – IR. (KBr): 2995, 2895, 1850, 1720, 1468, 1412, 1365, 1298, 1265, 1108, 1070, 1040, 990, 920, 858, 798, 739, 706, 595, 580, 523. – NMR. (CDCl₃): 3,2–4,6 (komplexes m). – MS.: 128 (100), 127 (4), 102 (5), 101 (9), 100 (8), 87 (4), 86 (9), 85 (4), 71 (6), 706 (9), 57 (10), 56 (29), 55 (9).

C₁₀H₁₆N₄O₄ (252,3) Ber. C 46,87 H 6,29 N 21,86% Gef. C 46,66 H 6,42 N 21,63%

5-Pentamethylen-3-piperidino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-id (**4d**). 315°, 93%, 269°, [—]. – IR. (KBr): 2960, 2840, 1835, 1695, 1459, 1380, 1312, 1270, 1170, 1115, 1102, 1092, 1040, 1005, 959, 942, 886, 760, 733, 700, 642, 602, 548, 522. – NMR. (CD₃OD): 1,2 (m, 12H); 3,1 (m, 8H). – MS.: 126 (9), 98 (3), 84 (3), 71 (5), 56 (3), 55 (28), 42 (100), 41 (26), 39 (13).

C₁₂H₂₀N₄O₂ (252,3) Ber. C 57,02 H 7,99 N 22,21% Gef. C 56,87 H 7,83 N 22,05%

5,5-Diisopropyl-3-diisopropylamino-3,5-dioxo-5-azonia-imidazolidin-1-id (**4e**). 330°, 66% (+8% **19**), 95°, [—]. – IR. (KBr): 2975, 2935, 2838, 1812, 1700, 1460, 1368, 1322, 1250, 1190, 1180, 1135, 1114, 1012, 930, 815, 768, 745, 735, 700, 640, 590, 550, 520, 500. – NMR. (CDCl₃): 1,20 (d, 12H); 1,45 (d, 12H); 3,73 (q, 2H); 4,03 (q, 2H). – MS.: 284 (10, M⁺), 227 (7), 186 (18), 143 (61), 142 (20), 127 (6), 101 (23), 100 (20), 99 (24), 85 (49), 84 (32), 59 (12), 57 (15), 43 (65), 42 (93), 41 (100).

C₁₄H₂₈N₄O₂ (284,4) Ber. C 59,12 H 9,92 N 19,69% Gef. C 58,88 H 9,74 N 19,60%

Übrige Vorschriften. – N,N-Dimorpholino-N-methoxycarbonylharstoff (**9**). 250 mg (0,96 mmol) **4c** wurden in 10 ml abs. Methanol, dem eine katalytische Menge gasförmiger HCl (trocken) zugegeben wurde, 10 Min. unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. V. abdestilliert und das kristalline Produkt getrocknet. Sublimation (0,02 Torr, 85°) ergab 222 mg (0,77 mmol, 79%) farblose Kristalle, Smp. 109–110°. – IR. (CHCl₃): 3280, 2970, 2862, 1730, 1695, 1500, 1445, 1330, 1285, 1275, 1115. – NMR. (CDCl₃): 2,9 (t, 4H); 3,22 (t, 4H); 3,73 (t, leicht gespalten, 8H); 3,85 (s, 3H). – MS.: 288 (33, M⁺), 202 (84), 160 (100), 128 (10), 101 (59), 86 (45), 85 (29), 57 (19), 56 (18), 55 (20), 43 (24).

C₁₁H₂₀N₄O₅ (288,3) Ber. C 45,83 H 6,99 N 19,43% Gef. C 45,94 H 7,22 N 20,21%

N,N'-Dimorpholinoharnstoff (**10**). 100 mg (0,33 mmol) **9** wurden 15 Std. in Wasser unter Rückfluss gekocht, hierauf mit etwas Methanol versetzt und das Lösungsmittelgemisch i. V. entfernt. Der Rückstand wurde in Methylchlorid und etwas Methanol aufgenommen, die Lösung heiss filtriert und zur Trockene eingedampft. Partielle Kristallisation konnte mit Petroläther/Methylchlorid erreicht werden, besser aber wurde **10** direkt durch Sublimation des Rohrückstandes (0,02 Torr, 150°) erhalten. Die Ausbeute betrug 55 mg (0,27 mmol, 68%), Smp. 242°. – IR. (KBr): 3210, 3040, 2855, 2810, 1645, 1572, 1435, 1265, 1238, 1110, 1065, 1000, 915, 872, 860. – NMR. (CDCl₃): 2,8 (t, 6H); 3,78 (t, 6H); 6,43 (NH). – MS.: 230 (21, M⁺), 144 (100), 127 (14), 102 (76), 101 (100), 87 (35), 86 (81), 85 (20), 72 (16), 57 (89), 56 (44), 43 (29).

C₉H₁₈N₄O₃ (230,3) Ber. C 46,95 H 7,88 N 24,33% Gef. C 46,93 H 7,56 N 25,09%

N-Piperidinoacetamid (**11**). 100 mg (0,4 mmol) **4d** wurden mit einigen ml Essigsäure übergossen und 10 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei die Lösung braun wurde. Das Lösungsmittel wurde i. RV. entfernt und der Rückstand direkt der Sublimation unterworfen: 45 mg (0,28 mmol, 36%) reines **11** in Form von farblosen Kristallen, Smp. 107–108°. Das Produkt erwies sich in allen

Eigenschaften identisch mit dem direkt durch Acetylierung von N-Aminopiperidin hergestellten Vergleichsmaterial. – IR. (KBr): 3185, 2925, 2825, 1670, 1387, 1300–800 mehrere schwache. – NMR. (CDCl₃): 1,25–1,8 (*m*, 6H); 2,1 (*s*, 3H); 2,7 (*t*, 4H); 7,3 (*br.*, NH). – MS.: 142 (5, *M*⁺), 100 (26), 99 (100), 84 (26), 83 (97), 70 (4), 55 (81).

N,N'-Diacetyl-*N,N'*-dipiperidinoharnstoff (**14**). 120 mg (0,47 mmol) **4d** wurden mit einigen ml Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach 2 Std. trat vollständige Lösung ein, wobei auch unter dem Rückflusspunkt Blasenentwicklung feststellbar war. Danach wurde das überschüssige Anhydrid i.V. abgesaugt. Dabei sublimierte ein farbloses Produkt an den Kõlbchenhals. Nach Extraktion mit warmem Hexan kristallisierte bei Abkühlen ein gelbliches Produkt, das mit Methanol bei –10° kurz gewaschen wurde. Man erhielt 80 mg (0,25 mmol, 54%) **14**, Smp. 122–124°. Nochmalige Sublimation (70°/0,02 Torr) veränderte den Smp. nicht. – IR. (KBr): 2955, 2860, 1725, 1705, 1368, 1315, 1290, 1270, 1246, 1227, 1100, 1030. – NMR. (CDCl₃): 1,6 (*m*, 12H); 2,26 (*s*, 6H); 3,2 (*m*, 8H). – MS.: 310 (4, *M*⁺), 268 (11), 226 (1), 184 (38), 142 (100), 127 (8), 126 (7), 125 (11), 99 (38), 83 (23), 55 (32), 43 (24).

1-(3'-Oxa-5'-chloropentyl)-2-acetyl-4-morpholino-1,2,4-triazolin-2,5-dion (**16c**). 250 mg (0,97 mmol) **4c** wurden in 1 ml frisch destilliertem Acetylchlorid kräftig unter Rückfluss erhitzt, bis sich nach 3,5 Std. alles gelöst hatte. Das Gemisch wurde i. RV., dann i. HV. von überschüssigem Acetylchlorid befreit und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. In der Wärme wurde die Lösung nach Filtration mit Benzol/Hexan 1:2 versetzt, bis die Kristallisation einsetzte. Nach Erkalten der Lösung wurde filtriert und getrocknet: 275 mg (0,82 mmol, 84%) nadelförmige Kristalle, Smp. 127°. – IR. (CHCl₃): 2920, 2865, 1805, 1740, 1415, 1376, 1245, 1118. – NMR. (CDCl₃): 2,55 (*s*, 3H); 3,36 (*t*, 4H); 3,64 (*t*, 6H); 3,87 (*t*, 4H); 4,2 (*t*, 2H). – MS.: 335 (4, *M*⁺), 295 (16), 293 (49), 253 (9), 251 (27), 211 (12), 210 (5), 209 (37), 208 (9), 129 (19), 128 (19), 127 (13), 114 (8), 86 (100), 85 (47), 56 (26), 55 (27), 43 (47).

C ₁₂ H ₁₉ ClN ₄ O ₅	Ber. C 43,06	H 5,72	Cl 10,72	N 16,74%
(334,7)	Gef. „ 43,39	„ 5,71	„ 11,10	„ 16,75%

1-(5'-Chloropentyl)-2-acetyl-4-piperidino-1,2,4-triazolidin-2,5-dion (**16d**). 250 mg (0,99 mmol) **4d** ergaben 170 mg (0,52 mmol, 53%) **16d**. Zweimal aus siedendem Hexan umkristallisiert: Smp. 81°. – IR. (CHCl₃): 2940, 2860, 1800, 1740, 1445, 1413, 1377, 1300, 1225, 1115. – NMR. (CDCl₃): 1,4–1,9 (*m*, 12H); 2,61 (*s*, 3H); 3,3 (*t*, 4H); 3,54 (*t*, 2H); 3,95 (*t*, 2H). – MS.: 331 (0,3, *M*⁺), 290 (4), 288 (12), 253 (2), 208 (2), 206 (6), 170 (5), 127 (13), 126 (3), 125 (5), 84 (100), 83 (65), 57 (75), 56 (41), 43 (64).

C ₁₄ H ₂₃ ClN ₄ O ₃	Ber. C 50,83	H 7,01	Cl 10,59	N 16,94%
(330,8)	Gef. „ 50,81	„ 7,01	„ 11,10	„ 16,17%

1-Isopropyl-4-diisopropylamino-1,2,4-triazolidin-2,5-dion (**19**). 108 mg (0,38 mmol) **4e** wurden in ein 5-ml-Kõlbchen gegeben, das *via* Hahnen mit einer Vakuumlinie verbunden war. An diese Linie war auch eine Kõhlfalle angeschlossen, in welche unter Luftausschluss 1 g trockenes Brom kondensiert worden war. Nach dem Abkühlen des Broms auf Stickstofftemperatur wurde das ganze System evakuiert und verschlossen. **4e** wurde 5 Min. auf 120° erwärmt, worauf die Gasentwicklung beendet war. Das Gas wurde in die Kõhlfalle kondensiert, diese verschlossen und auf RT. erwärmt. Nach Verdampfen des überschüssigen Broms fand sich in der Kõhlfalle reines 1,2-Dibrompropan, das spektroskopisch untersucht (IR., NMR., MS.) und mit einem authentischen Produkt verglichen wurde. Aus der Vorlage wurden 85 mg (0,35 mmol, 94%) **19**, Smp. 81°, isoliert, das aus Äther/Hexan langsam analytisch rein kristallisierte (Smp. unverändert). – IR. (KBr): 3160, 2950, 1755, 1685, 1450, 1430, 1390, 1360, 1232, 1180, 1123, 1104, 804, 755, 723. – NMR. (CDCl₃): 1,05 (*d*, 12H); 1,24 (*d*, 6H); 3,73 (*q*, 2H); 4,25 (*q*, 1H). – MS.: 242 (3, *M*⁺), 227 (26), 185 (100), 143 (78), 102 (23), 100 (27), 99 (78), 85 (21), 84 (71), 58 (12), 56 (11), 43 (29), 42 (26), 41 (23).

C ₁₁ H ₂₂ N ₄ O ₂	Ber. C 54,65	H 9,15	N 23,12%
(242,3)	Gef. „ 54,52	„ 9,30	„ 23,58%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Lwowski, R. DeMauriac, T. W. Mattingly & E. Scheiffele, Tetrahedron Letters 1964, 3285.
- [2] T. Kametani, K. Sota & M. Shio, J. heterocycl. Chemistry 7, 807 (1970).
- [3] T. Kametani, S. Shibuya & M. Shio, J. heterocycl. Chemistry 8, 889 (1971).

- [4] *T. Kametani & M. Shio*, *J. heterocycl. Chemistry* **8**, 545 (1971).
[5] *N. Koga, G. Koga & J.-P. Anselme*, *Tetrahedron* **28**, 4515 (1972).
[6] *W. Lwowski & R. DeMauriac*, Abstracts, 155th National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, Calif. 1968, No. P 56.
[7] *W. Lwowski, R. DeMauriac, R. A. Murray & L. Lünow*, *Tetrahedron Letters* **1971**, 425.
[8] *W. S. Wadsworth & W. D. Emmons*, *J. org. Chemistry* **32**, 1279 (1967).
[9] *R. Stollé*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **57**, 1063 (1924).
[10] *R. Stollé, N. Nieland & M. Merkle*, *J. prakt. Chemistry* **116**, 192 (1927).
[11] *R. Stollé, N. Nieland & M. Merkle*, *J. prakt. Chemistry* **117**, 185 (1927).
[12] *R. Stollé & M. Merkle*, *J. prakt. Chemistry* **119**, 275 (1928).
[13] *W. J. S. Lockley, V. T. Ramakrishnan & W. Lwowski*, *Tetrahedron Letters* **1974**, 2621.
[14] *K. Seckinger*, *Helv.* **56**, 2061 (1973).
[15] *W. J. S. Lockley & W. Lwowski*, *Tetrahedron Letters* **1974**, 4263.
[16] *W. Reichen*, in Vorbereitung.
[17] *J. von Braun*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42**, 2743 (1909).
[18] *C. Nägeli & A. Tyabji*, *Helv.* **18**, 142 (1935).
[19] *U. Anthoni, Ch. Larsen & P. H. Nielsen*, *Acta chem. scand.* **20**, 1714 (1966).
[20] *U. Anthoni, Ch. Larsen & P. H. Nielsen*, *Acta chem. scand.* **21**, 2061 (1967).
[21] *H. A. Staab & W. Benz*, *Liebigs Ann. Chem.* **648**, 72 (1961).

280. Umsetzungen in der Acridon-Reihe

von **Badrig K. Manukian**

Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG., 5605 Dottikon

Herrn Prof. Dr. *Heinrich Hopff* zum 80. Geburtstag gewidmet

(31. III. 76)

Reactions in the Acridone-Fields. – *Zusammenfassung.* 1-Chlor- und 1,7-Dichlor-4-nitro-acridon wurden mit einigen Phenolen und Bisphenolen zu Farbstoffen umgesetzt, die Polyvinylchlorid grünlichgelb färben. Im Xenotest 800 Std. belichtet, zeigten die einfachen Acridone IX bis XIII eine ungewöhnlich hohe Lichtechtheit; sie sind aber migrationsunecht. Eine Verdoppelung der Molekel (lineare Bisacridone) bewirkte eine bedeutende Verminderung der Löslichkeit, jedoch begleitet vom Verlust der hohen Lichtechtheit.

Gewisse, besonders lichtechte Acridone werden als Dispersionsfarbstoffe für Acetatseide und Polyesterfasern verwendet [1]¹). Im PVC-Sektor, wo von einem Farbstoff aussergewöhnliche färberische Eigenschaften verlangt werden, konnten sie sich wegen ihrer mässigen Migrationsechtheit allerdings nicht durchsetzen²).

Es hat bestimmt nicht an Versuchen gefehlt, einfache Acridonderivate durch Abwandlung, unter Beibehaltung der ursprünglichen Lichtechtheit, in einen brauchbaren Farbstoff zu überführen. Dabei wurde fast immer von 4-Nitro-acridon (I) ausgegan-

1) Das bekannte *Celanthrene Fast Yellow GL (DuPont) (CI Disperse Yellow 2)*, ein Gemisch aus 4-Nitro-acridon und etwa 5% Russ, wurde erst vor kurzem aus dem Handel zurückgezogen. Ein weiterer 4-Nitro-acridon-Farbstoff ist das *Terasil Yellow 2GL* von *Ciba-Geigy AG* (frühere Bezeichnungen: *Setaron Yellow 2GL, CI Disperse Yellow 122*) [2].

2) Die komplizierteren Acridon-Abkömmlinge wie Chinacridone, Benzanthronacridone, Phthaloylacridone und Carbazolphthaloylacridone stehen hier nicht zur Diskussion [3].