

N,N'-Bis(diphenylmethyl)-2,7-diaza-9-thiadispiro[3.0.3.1]nonan (7)

Man erhitzt 4.8 g (10 mmol) **6** in 50 ml Toluol 12 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird eingengt und der kristalline Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb.: 3.7 g (78 % d. Th.), Schmp.: 228°. $C_{32}H_{30}N_2S$ (474.7) Ber.: C 80.96 H 6.38 N 5.91; Gef.: C 81.17 H 6.40 N 6.14.

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\max} = 3030, 2950, 2825, 1490, 1450, 1205, 1073, 1025, 738, 698 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3.53 (s, verbreitert, 8H, N- CH_2), 4.63 (s, verbreitert, 2H, CH), 7.40 (m, 20 H, arom.). MS: $m/e = 474$ (M^+).

N,N'-Bis(diphenylmethyl)3,3'-bi-azetidinyliiden (8)

2.7 g (5.7 mmol) **7** werden mit 30 g (11.4 mmol) Triphenylphosphan in 50 ml Benzol suspendiert und im Bombenrohr 18 h auf 140° erhitzt. Nach Abkühlen des Bombenrohrs engt man die Lösung ein. Der gelbe kristalline Rückstand wird 3mal mit je 50 ml Methanol gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb.: 2.1 g (84 % d. Th.), Schmp.: 211°. $C_{32}H_{30}N_2$ (442.6) Ber.: C 86.84 H 6.84 N 6.34; Gef.: C 86.22 H 6.85 N 6.36.

IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\max} = 3025, 2940, 2805, 1490, 1450, 1204, 1023, 875, 739, 697 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 3.65 (s, verbreitert, 8H, N- CH_2), 4.45 (s, verbreitert, 2H, CH-arom.), 7.30 (m, 20 H, arom.). MS: $m/e = 442$ (M^+)

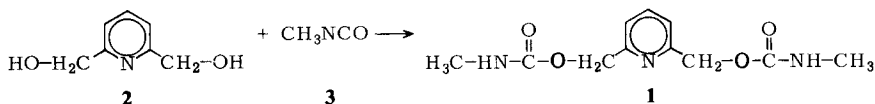
(Eingegangen am 29. April 1977)

Anschrift: Prof. Dr. G. Seitz, Bischofsholer Damm 15, Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, 3 Hannover. [KPh 108]

Tamás Szén und Áron Szöllósy

Über die Synthese von Pyridinolcarbamaten

Das Pyridinolcarbamate (**1**) ist ein neuartig wirkendes Antiartheroscleroticum^{1,2}. Die einfachste Herstellungsweise von **1** ist, wenn man 2,6-Dihydroxymethylpyridin (**2**) und Methylisocyanat (**3**) reagieren läßt³:



1 G. Ehrhart und H. Ruschig; Arzneimittel II, S. 435, Verlag Chemie, Weinheim (1972).

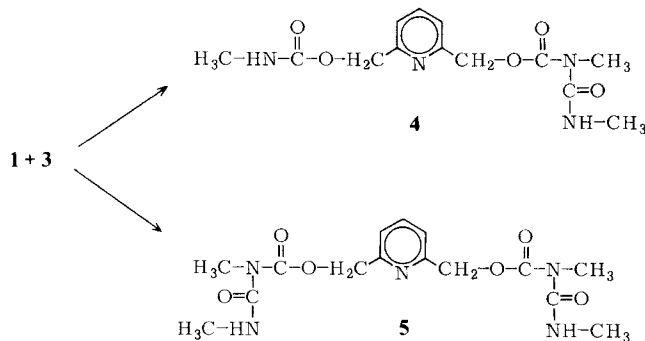
2 Handelsname: Anginin[®] (Banyu), Prodictin[®] (G. Richter).

3 Fr. PS. 1.396.624; C. A. 63, 5610 c (1965).

Die Reaktion wird durch tertiäre Basen katalysiert. Während der Untersuchungen dieser Reaktion haben wir die Erfahrung gemacht, daß die Reaktion, wenn **3** in äquivalenter Menge verwendet wird, nicht vollständig abläuft. Man muß **3** im Überschuß anwenden. Wenn **2** völlig reagiert hatte, beobachteten wir neben dem Endprodukt **1** drei Nebenprodukte. Die Menge der Nebenprodukte – im allgemeinen insgesamt 2–5 % – hängt von den Reaktionsbedingungen (Überschuß von **3**, Reaktionszeit usw.) ab. Die Entstehung der selben Substanzen beobachteten wir auch ausgehend von **1** mit **3** in Gegenwart von z.B. Triäthylamin.

Die Nebenprodukte wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie bzw. säulenchromatographisch abgetrennt.

Die UV-Spektren von zwei Nebenprodukten zeigten Maxima ebenso bei 263 nm wie **1**, aber die spezifischen Extinktionen waren kleiner. Wir nahmen an, daß zwei Nebenprodukte **4** und **5** das Ergebnis der weiteren Reaktion von **1** und **3** seien:



Die Hypothese belegten die molekularen Extinktionen, die aus den spezifischen Extinktionen berechnet wurden (Tab. 1).

Tab. 1: UV-Absorptionen bei 263 nm.

Verb.	E_1^1 % cm	E_M
1	160	4050
4	126	3900
5	109	3960

Die Struktur von **4** und **5** bestätigten die IR- und die NMR-Spektren (Tab. 2). Weitere Beweise der symmetrischen und asymmetrischen Strukturen sind, daß die aromatischen Bereiche der NMR-Spektren der symmetrischen Verbindungen **1** und **5** als

AB₂-Systeme analysiert werden können, die aromatischen Protonen des asymmetrischen **4** aber ein ABC-System bilden.

Tab. 2: NMR-Daten

Verb.	Chemische Verschiebung δ (ppm)				
	-CO-NH-CH ₃ ^{xxx}	CH ₃ -CO-N-CO-	-CH ₂ -	aromat.	-NH- ^{xx}
1 ^x	2.78 (d)		5.15 (s)	7.20–7.95	6.8
4	2.82 (d)		5.22 (s)		4.9
		3.32 (s)		7.15–7.95	
5	2.86 (d)		5.31 (s)		8.5
6	2.88 (d)	3.34 (s)	5.34 (s)	7.22–8.05	8.5
		3.38 (s)			

^x In DMSO-d₆; ^{xx} unter dem Einfluß von CF₃COOD/D₂O verschwunden; ^{xxx} Die Signale zeigen sich unter dem Einfluß von CF₃-COOD/D₂O als Singulette.

Aus dem UV-Spektrum des dritten Nebenproduktes **6** ging hervor, daß es keine aromatische Struktur hat. Daher muß **6** irgendein Umwandlungsprodukt des Methylisocyanats sein. Aus dem NMR-Spektrum von **6** ergab sich, daß die Verbindung eine einfache Struktur hat (Tab. 2). Unsere Annahme, daß **6** Trimethylisocyanursäure sei, die durch Trimerisation aus dem im Überschuß angewandten **3** entsteht, wurde durch den Schmelzpunkt⁴⁾ von **6** bestätigt.

Experimenteller Teil

Schmp.: Büchi SMP 20, (unkorr.). *UV-Spektren*: Pye-Unicam SP-1 800. *IR-Spektren*: Perkin-Elmer 257. *NMR-Spektren*: Varian EM-360 (TMS als inn. Stand. in den angegebenen Lösungsmitteln). *Präparative DC*: Autochrom⁵⁾, Kieselgel G, Schichtdicke 0.25 mm, Fließmittel: Chloroform/Äthylacetat/Methanol 30 + 10 + 5 (Vol.), Detektion mit Joddampf.

Synthese von Pyridinolcarbamat (1)

7.59 g (0.03 mol) **1** werden in 61 ml Acetonitril suspendiert und mit 4.16 ml (0.03 mol) Triäthylamin und 17.7 ml (0.3 mol) Methylisocyanat 8 Std. rückfließend erhitzt. Das Gemisch wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, das Rohprodukt aus Wasser kristallisiert und die Mutterlauge mit

4 E. Biilman und J. B. Bjerrum: Chem. Ber. 50, 503 (1917).

5 Ung. PS. 165.116; C. A. 81, 9453 e (1974).

Chloroform mehrmals extrahiert. Das Extraktionsmittel wird i. Vak. verdampft und der gelbe Rückstand (3.46 g) in 70 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird auf Platten (20 x 100 cm) aufgetragen. Nach der Elution der Stoffe mit Chloroform werden die Lösungen i. Vak. verdampft und die Rohprodukte aus Äthanol umkristallisiert. Auf diese Weise bekamen wir neben 1:

Trimethylisocyanursäure (6): 1.64 g. Schmp.: 177–178°, (Lit.⁴⁾: 176–177°. Rf: 0.69. NMR (CDCl₃): δ (ppm): 3.38 s.

2,6-Dihydroxymethyl-pyridin-bis[N-methyl-N(N'-methyl-carbamoyl)-carbamat] (5): 0.48 g. Schmp.: 157–159°. Rf: 0.56. $E_1^{1\%}$: 109 (263 nm, Äthanol). E_M : 3960. NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2.88 (6H, d, J ~ 5 Hz); 3.34 (6H, s); 5.34 (4H, s); 7.22–8.0 (3H, m); 8.5 (-NH-, breit). IR (KBr): 3370 (NH), 1720 (CO), 1680 (Amid I), 1545 cm⁻¹ (Amid II). C₁₅H₂₁N₅O₆ (367.36) Ber.: C 49.04 H 5.76 N 19.06 O 26.13; Gef.: C 49.01 H 5.69 N 19.09 O 25.94.

2,6-Dihydroxymethyl-pyridin-2-[N-methyl-N(N'-methyl-carbamoyl)-carbamat]-6-N-methyl-carbamat (4): 0.46 g. Schmp.: 114–115°. Rf: 0.47. $E_1^{1\%}$: 126 (263 nm, Äthanol). E_M : 3900. NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2.82 (3H, d, J ~ 5 Hz); 2.86 (3H, d, J ~ 5 Hz); 3.32 (3H, s); 5.22 (2H, s); 5.31 (2H, s); 7.15–7.95 (3H, m); 4.9 und 8.5 (-NH-, breit). IR (KBr): 3360 und 3320 (NH), 1730–1680 (CO und Amid I), 1550 cm⁻¹ (Amid II). C₁₃H₁₈N₄O₅ (310.31) Ber.: C 50.32 H 5.85 N 18.06 O 25.78; Gef.: C 50.25 H 5.91 N 18.15 O 25.59.

(Eingegangen am 17. Mai 1977)

Anschrift: Dr. T. Szén, Chemische Fabrik Gedeon Richter A.G., Forschungshauptabteilung, Budapest, X. Pf.: 27. Ungarn.

[KPh 109]

Buchbesprechungen

Drogen und Delinquenz von A. Kreuzer, 480 S., Preis DM 138,-, Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1975.

Das Buch, dessen Autor Jurist ist, stellt eine jugendkriminologisch-empirische Studie über Erscheinungsformen in der bundesdeutschen Drogenszene dar (mit 28 Tab. und 9 graphischen Darstellungen). Zwei Personengruppen wurden für die Erhebungen herangezogen, nämlich Fixer (Intensivinterviews) und Schüler (Repräsentativbefragung). Die unterschiedliche Methodik der beiden Befragungstypen wird im ersten Teil im Detail erörtert. Im zweiten Teil sind in den Abschnitten „Drogen“ und „Drogenkonsumenten“ erste Ergebnisse der Befragung ausgewertet. So ergeben sich konkrete Angaben hinsichtlich des Einstiegsalters, häufig verwendeter Einstiegsdrogen, der Rangfolge der verschiedenen Betäubungsmittel in einer Fixerkarriere, der Persönlichkeitsstruktur des Drogenkonsumenten, seiner häufig zu beobachtenden Familien- und Erziehungssituation. In den Abschnitten „Drogenszene als kriminogene Subkultur“ und „Drogenszene und polizeiliche Drogenkontrolle“ werden weitere Untersuchungsbefunde detailliert erörtert, z. B. Einstellung, Motivation und Rechtfertigung der der Drogenszene zugehörigen Personen, oder Strategien der polizeilichen Drogenkontrolle (Untergrundfahnder, Zuträger aus der Drogenszene, etc.). Der dritte Teil ist ausschließlich der Drogendelinquenz gewidmet und der eigentliche Mittelpunkt der Darstel-