

5,6,7-Triphenyl-pyrrolo[2,3-e]2-thia-1,3-diazin-4-on (5)

A) 1,77 g 1 (5 mMol) werden in 10 ml THF gelöst und bei 20° unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 2,5 ml SOCl₂ versetzt. Dabei entsteht ein rotes Kristallinat. Nach 2 Std. Stehen im Kühlschrank wird abgesaugt und mehrmals mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen. Schmp. 265° (Dioxan); 248 bis 250° (Äthanol). Die Substanz ist in allen Eigenschaften identisch mit der nach B) hergestellten.

B) Umsetzung nach den unter ²⁾ gemachten Angaben.

2,2-Dimethyl-5,6,7-triphenyl-pyrrolo[2,3-e]1,2,3,4-tetrahydropyrimidin-4-on (6)

1,77 g 1 (5 mMol) werden in 10 ml Aceton gelöst, mit 3 ml SOCl₂ versetzt und 2 Tage zum Rückfluß erhitzt. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Die Reaktion gelingt auch ohne Zusatz von SOCl₂. Ausbeute 1,48 g (90 %), Schmp. 270° (Äthanol). Weiße Nadeln, sehr schwer löslich in Methanol, Aceton, Chloroform, DMF, DMSO und Dioxan.

C₂₆H₂₃N₃O (393,47) Ber.: C 79,36 H 5,90 N 10,68; Gef.: C 78,83 H 5,87 N 9,98. IR (KBr): 3280 cm⁻¹ (NH); 3000 cm⁻¹ (NH...); 1650 cm⁻¹ (C=O). NMR (DMSO): 7,2 ppm (aromat. H); 5,9 ppm (NH), 1,5 ppm Singulett für 6 Protonen (CH₃-C-CH₃).

Anschrift: Prof. Dr. H. J. Roth, 53 Bonn-Endenich, An der Immenburg.

[Ph 636]

Richard Neidlein und Rainer Mosebach

Das Reaktionsverhalten acylierter Heterokumulene gegenüber Phospholenen, 3. Mitt.

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg (Eingegangen am 7. Oktober 1975)

Das Reaktionsverhalten von Oxa-diaza-phospholenen 7 gegenüber N-Acyl-isocyanaten 8 und N-Acyl-isothiocyanaten 9, von 12 und 16 gegenüber Schwefelkohlenstoff (13), sowie von 18 und 22 gegenüber substituierten N-Sulfonyl-isocyanaten 19 bzw. 23 wird untersucht und die Strukturen der erhaltenen Produkte aufgeklärt.

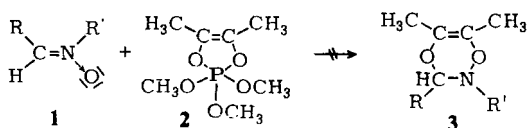
The Reactivity of N-Acyl-heterocumulenes towards Phospholenes, III

The reactivity of oxa-diaza-phospholenes 7 towards the N-acyl-isocyanates 8 and N-acyl-isothiocyanates 9, of 12 and 16 towards carbon disulfide (13) and of 18 and 22 towards the substituted N-sulfonyl-isocyanates 19 and 23 was examined and the structures of the obtained products determined.

Kürzlich berichteten wir über das Reaktionsverhalten von N-Sulfonyl-isocyanaten sowie -isothiocyanaten gegenüber Phospholenen unterschiedlicher Struktur¹⁾²⁾.

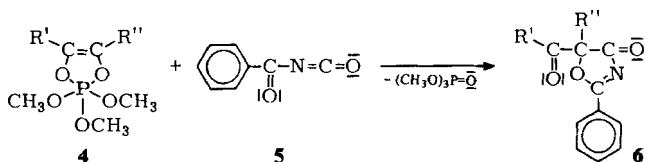
Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß kumulierte Doppelbindungssysteme mit Phospholenen zur Reaktion gebracht werden können. Der 1,2-dipolare Charakter acylierter Heterokumulene ermöglicht beispielsweise die heterocyclischen Fünfringe; es war zu überprüfen, inwieweit Verbindungen mit 1,2-, 1,3- oder 1,4-dipolarem Charakter gegenüber verschiedenen Phospholenderivaten ein analoges oder unterschiedliches Reaktionsverhalten aufweisen.

So war zunächst von Interesse, ob aus Nitronen **1** und Phospholenen **2** Dioxazine **3** zugänglich waren:



Trotz mehrfacher Variation der Versuchsbedingungen waren die Verbindungen **3** nicht zu erhalten.

In einer früheren Mitteilung²⁾ hatten wir bereits darüber berichtet, daß aus acylierten Isocyanaten, beispielsweise aus N-Benzoyl-isocyanat (**5**) mit substituierten Phospholenen **4** die 5-N-Acyl-oxazolinone **6** erhalten werden konnten³⁾⁴⁾. Es war daher naheliegend, das Reaktionsverhalten solcher acylierter Heterokumulene auch gegenüber Oxa-diaza-phospholen-derivaten **7** zu prüfen:



4a/6a) R' = C₆H₅-;

R'' = H-

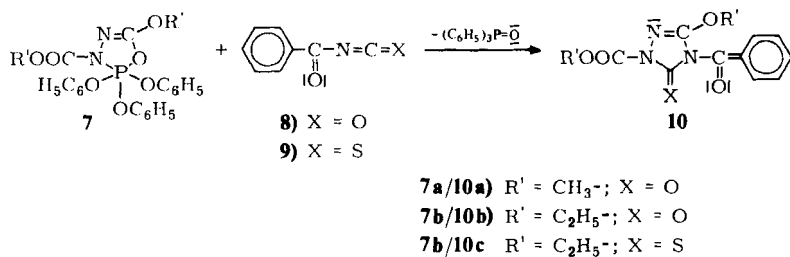
4b/6b) R' = C₆H₅-; R'' = C₆H₅-

1 R. Neidlein und R. Mosebach, Arch. Pharm. (Weinheim), 307, 291 (1974).

2 R. Neidlein und R. Mosebach, Arch. Pharm. (Weinheim), 309, 707 (1976).

3 F. Ramirez und C. D. Telefus, J. Org. Chem. 34, 376 (1969).

4 V. A. Ginsburg, M. N. Vasilova, S. S. Dubov und A. Y. Yakubovich, J. Gen. Chem. USSR 30, 2834 (1960).



In der Tat reagierte **7** mit N-Benzoyl-isocyanat (**8**) sowie mit N-Benzoyl-isothiocyanat (**9**) zu den 4-Benzoyl-triazolinonen **10a**, **10b** und zu dem 4-Benzoyl-triazolin-thionderivat **10c**.

Die ebenfalls in die Diskussion einzubeziehende Struktur **11** scheidet aufgrund chemischer sowie massenspektroskopischer Untersuchungen aus.

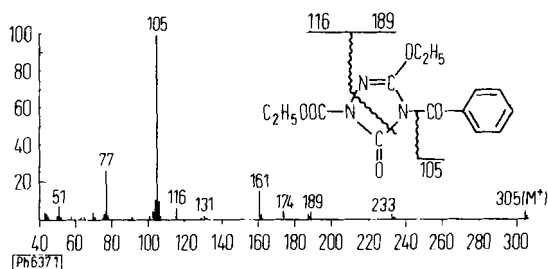
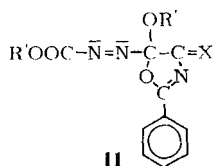
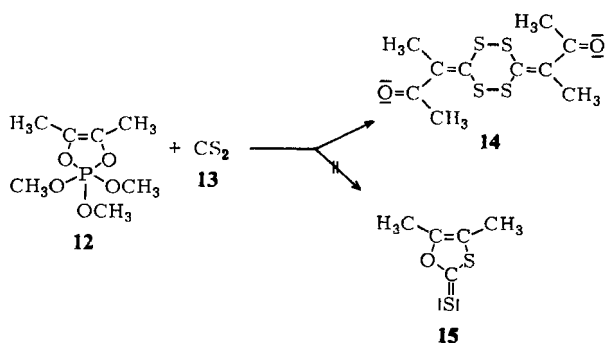


Abb. 1: Massenspektrum (70 eV) von 5-Äthoxy-4-benzoyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-on (**10b**)

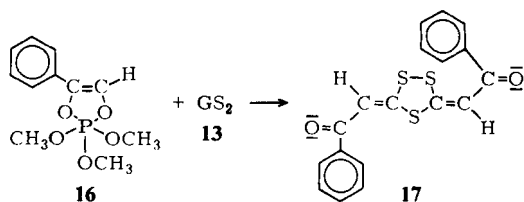
Das Benzoylkation m/e = 105 wird mit der stärksten Intensität registriert; unter Abgabe eines CO-Radikals zerfällt dieses in das Phenylkation m/e = 77, dessen Intensität lediglich 28 % beträgt. Läge in den erhaltenen Substanzen die Struktur **11** vor, so würde bei Fragmentierungsprozessen das Phenylkation mit der stärksten Intensität registriert werden. Die im Massenspektrum außerdem auftretenden Massenzahlen m/e = 116, 131, 174, 189 sprechen für das Vorliegen eines Triazolinrings.

Die Eigenschaften der Phospholene, bei Reaktionen mit geeigneten polaren Doppelbindungssystemen leicht Trialkyl- bzw. Triaryl-phosphat abzuspalten, veranlaßte uns, dahingehend Untersuchungen anzustellen, ob 1,2-dipolare Reaktanten wie beispielsweise Schwefelkohlenstoff mit entsprechenden Phospholenen Reaktionen eingehen.

Wurde daher eine Mischung aus **12** und Schwefelkohlenstoff (**13**) einige Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, so schieden sich aus der dunkelroten Lösung gelbe Kristalle ab. Die ursprüngliche Annahme, in der erhaltenen Substanz ein Oxathiolinthion-derivat **15** vorliegen zu haben, konnte aufgrund der Molekulargewichtsbestimmung nicht bestätigt werden. Wie bereits von *Alcock*⁵⁾ und *Kirby*⁶⁾ gezeigt werden konnte, war ein 1,2,4,5-Tetra-thiin-derivat der Struktur **14** entstanden.



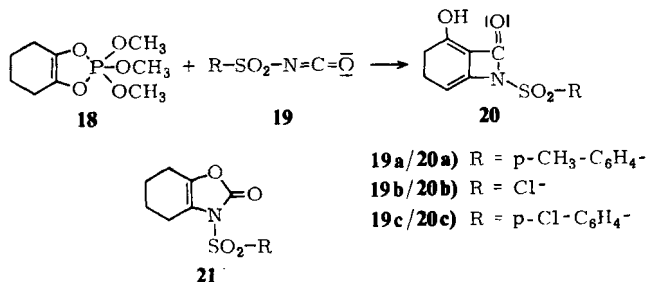
2,2,2-Trimethoxy-4-phenyl-2,2-dihydro-1,3,2-dioxaphospholen (**16**) – hergestellt aus Phenylglyoxal und Trimethylphosphit – reagierte unter gleichen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff. Massenspektroskopische Untersuchungen des Reaktionsproduktes ergaben, daß es sich nicht um ein Tetrathiin, sondern um ein 1,2,4-Tri-thion der Struktur **17** handelte.



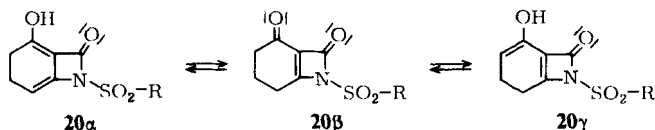
Als sehr reaktionsfähiges Phospholen erwies sich das Cyclohexan-1,2-dion-trimethylphosphit-Addukt der Struktur **18**.

5 N. W. Alcock und A. J. Kirby, Tetrahedron 22, 3007 (1966).

6 A. J. Kirby, Tetrahedron 22, 3001 (1966).



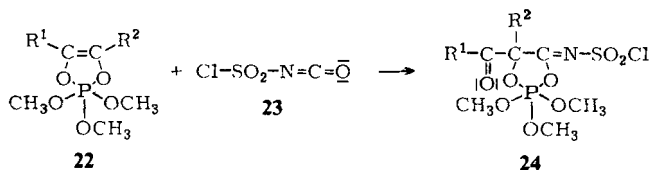
Werden **18** und entsprechende N-Sulfonyl-isocyanate **19** unter Rückfluß erhitzt, so sollten aus theoretischen Erwägungen unter Abspaltung von Trimethylphosphat bicyclische 1,3-Oxazolinone **21** zugänglich sein. Es wurden jedoch anstelle von **21** die 2-Hydroxy- Δ^1, Δ^5 -didehydro-7-azabicyclo-(4.2.0)-oktanderivate **20** erhalten. Es müssen von **20** drei tautomere Formen diskutiert werden:



So ist neben zwei Enolformen — **20α** und **20γ** — eine Ketoform **20β** existent, wobei innerhalb des Gleichgewichts der Enolform **20α** aufgrund des vorhandenen vinylogenen Systems der größte Anteil zukommen dürfte; spektroskopische Untersuchungen bestätigen diese Annahme.

Das NMR-Spektrum zeigt ein Quartett mit Schwerpunkt bei 7,43 ppm, das den vier aromatischen Protonen des p-Toluol-sulfonylrestes zuzuordnen ist. Im Bereich von 1,3 bis 3,0 ppm tritt ein breites Multiplett auf, dessen Integral insgesamt acht Protonen entspricht. Während in der Ketoform **20β** sechs aliphatische Protonen vorliegen, für die eine chemische Verschiebung zwischen 1,3 und 3,0 ppm erwartet wird, besitzt die Enolform **20α** vier aliphatische, ein olefinisches und ein saures Proton. Ein unscharfes Triplet bei 6,5 ppm ($J = 4$ Hz) entsteht durch Kopplung des olefinischen Protons mit den benachbarten Methylenprotonen. Ein breites Singulett bei 11,84 ppm entspricht dem sauren enolischen Proton. Aus der Tatsache, daß das Integral des olefinischen Protons etwa 0,6 Protonen ausmacht, kann der Schluß gezogen werden, daß 60 % dieser Substanz in der Enolform vorliegen sollten.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen die Reaktionen von Phospholenen mit N-Chlor-sulfonyl-isocyanat (**23**) ein, wobei 1 : 1 - Addukte **24** isoliert werden konnten:



22a/24a) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3-$

22b/24b) $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5-$; $\text{R}^2 = \text{H}-$

Die erhaltenen Addukte sind insgesamt sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich; unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit waren die Verbindungen längere Zeit beständig.

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie –, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir sehr für die Förderung unserer Untersuchungen, Herrn Professor Dr. H. Musso, Herrn Dr. U. I. Zahorszky, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe und Herrn Dr. Senn, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für die Anfertigung von Massenspektren, der BASF AG., Ludwigshafen/Rhein, für die besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, der Bayer AG., Leverkusen und den Farbwerken Hoechst AG., Frankfurt/Main-Hoechst, für die Lieferung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Linström-Gerät bzw. Kofler-Heizblock-Gerät (nicht corr.); **IR-Spektren:** Spektrometer 21 und 257 von Perkin-Elmer. **NMR-Spektren:** Gerät der Fa. Jeol, Japan, Modell JNM-MH-60-Mark 2 (60 MHz, TMS als innerer Standard). **Massenspektren:** Massenspektrometer CH-5 der Fa. Varian MAT durch Herrn Dr. U. I. Zahorszky, Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe. **Elementaranalysen:** automatisch arbeitender CHN-Mikro-analysator der Fa. Heraeus, Hanau.

5-Methoxy-4-benzoyl-2-carbomethoxy-1,2,4-triazolin-3-on (10a)

Eine Lösung von 2,28 g (5 mMol) **7a** und 0,73 g (5 mMol) **8** in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand nach Zusatz von 1 ml Äther im Kühlschrank einige Tage stehengelassen. Kristalliner Niederschlag aus Essigester umkristallisiert. Schmp.: 136°; Ausbeute: 0,9 g (65 % d. Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ (277,3) Ber.: C 52,03 H 4,00 N 15,16; Gef.: C 52,55 H 4,37 N 15,06.

5-Äthoxy-4-benzoyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-on (10b)

Aus 2,42 g (5 mMol) **7b** und 0,73 g (5 mMol) **8** analog **10a**. Schmp.: 145° (Essigester); Ausbeute: 1,00 g (65 % d. Th.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (305,3) Ber.: C 55,09 H 4,94 N 13,74; Gef.: C 54,55 H 4,88 N 13,60.

5-Äthoxy-4-benzoyl-2-carbäthoxy-1,2,4-triazolin-3-thion (10c)

Eine Lösung von 2,42 g (5 mMol) **7b** und 0,81 g (5 mMol) **9** in 10 ml wasserfreiem Benzol wird 5 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird das ölige Reak-

tionsprodukt mit 1 ml Äther versetzt, die Mischung einige Tage im Kühlschrank stehengelassen. Kristalle aus Essigester. Schmp.: 148°; Ausbeute 0,3 g (18 % d. Th.).

$C_{14}H_{15}N_3O_4S$ (321,4) Ber.: C 52,35 H 4,71 N 13,09 S 9,97; Gef.: C 52,25 H 4,81 N 13,23 S 9,91.

3,6-Bis-(2-oxo-butyliden-3-)-1,2,4,5-tetrathiin (14)

Eine Mischung aus 2,1 g (10 mMol) **12** und 5 ml **13** wird unter Stickstoff und vor Licht geschützt 14 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Die gelben Kristalle werden mit Äther gewaschen. Schmp.: 165° (Benzol); Ausbeute: 0,58 g (20 % d. Th.).

$C_{10}H_{12}O_2S_4$ (292,4) Ber.: C 41,09 H 4,14 S 43,92; Gef.: C 40,96 H 4,36 S 43,82.

3,5-Bis-(1-phenyl-1-oxo-äthyliden-2-)-1,2,4-trithiol (17)

Aus 2,58 g (10 mMol) **16** und 5 ml **13** analog **14**. Schmp.: 223°; Ausbeute: 0,21 g (5,9 % d. Th.).

$C_{18}H_{12}O_2S_3$ (356,5) Ber.: C 60,73 H 3,40 S 27,02; Gef.: C 60,50 H 3,54 S 27,40.

2-Hydroxy- Δ^1 , Δ^5 -didehydro-7-p-toluolsulfonyl-7-azabicyclo-(4.2.0)-oktan (20a)

Zu einer Lösung von 2,36 g (10 mMol) **18** in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen 1,97 g (10 mMol) **19a** in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Die Mischung wird anschließend noch 1 Std. unter Rückfluß erhitzt; nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand nach Zusatz von 1 ml Äther über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Kristalle aus Essigester/Ligroin umkristallisiert. Schmp.: 155° (Zers.); Ausbeute: 2,69 g (92 % d. Th.).

$C_{14}H_{13}NO_4S$ (291,3) Ber.: C 57,79 H 4,50 N 4,81 S 11,02; Gef.: C 56,81 H 4,81 N 4,87 S 10,84.

2-Hydroxy- Δ^1 , Δ^5 -didehydro-7-chlor-sulfonyl-7-aza-bicyclo-(4.2.0)-oktan (20b)

Aus 2,36 g (10 mMol) **18** und 1,41 g (10 mMol) **19b** analog **20a**. Die Verbindung ist stark luft- sowie feuchtigkeitsempfindlich und kann nur unter N_2 aufbewahrt werden. Schmp.: 91° (Zers.); Ausbeute: 1,87 g (79 % d. Th.).

$C_7H_6ClNO_4S$ (235,7) Ber.: C 35,68 H 2,57 N 5,95; Gef.: C 35,14 H 2,81 N 5,63.

2-Hydroxy- Δ^1 , Δ^5 -didehydro-7-p-chlorbenzolsulfonyl-7-aza-bicyclo-(4.2.0)-oktan (20c)

Aus 2,36 g (10 mMol) **18** und 2,17 g (10 mMol) **19c** analog **20a**. Schmp. 101° (Essigester/Ligroin); Ausbeute: 2,90 g (93 % d. Th.).

$C_{13}H_{10}ClNO_4S$ (311,7); Ber.: C 50,11 H 3,25 N 4,50 S 10,31; Gef.: C 49,76 H 3,53 N 4,41 S 10,14.

2,2,2-Trimethoxy-4-chlorsulfonyl-imino-5-acetyl-5-methyl-1,3,2-dioxaphospholan (24a)

Zu einer Lösung von 1,41 g (10 mMol) **23** in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen bei 0° 2,10 g (10 mMol) **22a** – gelöst in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid – getropft. Die Mischung wird anschließend 1 Std. unter Rückfluß erhitzt, der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wird nach Zusatz von 1 ml Äther über Nacht im Kühlschrank stehengelassen. Kristalle aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 185°; Ausbeute: 3,04 g (91 % d. Th.).

$C_{16}H_{13}NO_3S_2$ (331,4) Ber.: C 57,97 H 3,96 N 4,23 S 19,37; Gef.: C 57,93 H 4,06 N 4,40 S 18,76.

2,2,2-Trimethoxy-4-chlor-sulfonyl-imino-5-benzoyl-1,3,2-dioxaphospholan (24b)

Aus 2,58 g (10 mMol) **22b** und 1,41 g (10 mMol) **23** analog **24a**. Schmp.: 66°; Ausbeute: 2,24 g (56 % d. Th.).

$C_{12}H_{15}ClNO_8PS$ (399,7) Ber.: C 36,06 H 3,79 N 3,50 S 8,02; Gef.: C 35,62 H 4,33 N 3,47 S 7,85.

Anschrift: Prof. Dr. R. Neidlein, 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364

[Ph 637]

Fritz Eiden und Elke Zimmermann

Reaktionen von 7-Diphenylmethylen-bis-benzo-2H-pyrano[4,3-b:3',4'-e]-4H-pyran-6,8-dion¹⁾

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München und dem Pharmazeutischen Institut der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 20. Oktober 1975)

Die Titelverbindung läßt sich mit nucleophilen Reagentien zum Coumarinylbutenon **3a** oder zu den Biscoumarinyl-äthen-Derivaten **4a** bzw. **4b** aufspalten. **3a** reagiert mit Acetanhydrid bzw. Diazomethan zu den Pyrano-coumarinen **6c** bzw. **6d**; mit Dimethylformamidacetal entsteht das Coumarinyl-chromonyl-äthen **7**.

Reactions of 7-Diphenylmethylen-bis-benzo-2H-pyrano[4,3-b:3',4'-e]4H-pyran-6,8-dione¹⁾

The title compound is cleaved with nucleophilic reagents to the coumarinyl-butenone **3a** or to the biscoumarinyl-ethene-derivatives **4a** or **4b**. **3a** reacts with acetic anhydride or diazomethane to the pyrano-coumarins **6c** or **6d**; the coumarinyl-chromonyl-ethene **7** was obtained with dimethylformamide acetal.

Das aus 4-Hydroxycoumarin und Diphenylketen darstellbare Diphenyl-methylen-biscoumarino-4H-pyran (**1**)²⁾ ließ sich durch Erhitzen in wäßrig-alkoholischer Kalilauge in eine Substanz überführen, deren Summenformel für die Hydrolyse von zwei Pyronringen und Abspalten von Kohlendioxid spricht. Demnach sind die Formeln

1 64. Mitt. über Pyrone und Pyridone, 63. Mitt. F. Eiden und R. Wendt, Arch. Pharm. (Weinheim), im Druck.

2 F. Eiden und E. Zimmermann, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 619 (1976).