

synthetisiert. Alle beschriebenen Verbindungen konnten durch Hydrierung auf den gemeinsamen gesättigten Grundkörper — vom Fp 76 °C zurückgeführt werden. Als weitere Beweise wurden UV- und IR-Spektren sowie die Änderung der optischen Drehung mit der H₂-Aufnahme bei der Hydrierung von (–)-III zu (–)-IV und weiter über eine Zwischenstufe zu — herangezogen.

Eingegangen am 1. August 1961 [Z 135]

¹⁾ R. Riemschneider, S. Brenneke, D. Helm, H. Kampfer, O. Matzer, H. D. Otto u. K. D. Schneider, Chem. Ber. 89, 155, 2713 [1956]; Mh. Chemie 88, 1099 [1957]; 90, 518 [1959].

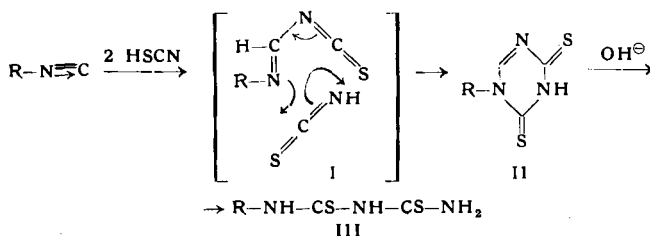
Triazin-Derivate aus Isonitrilen und Rhodanwasserstoffsäure

Von Doz. Dr. I. UGI und cand. chem. K. ROSENDAHL

Institut für Organische Chemie der Universität München

Beim Versuch, die Carbonsäure-Komponente der Passerini-Reaktion¹⁾ durch Rhodanwasserstoffsäure zu ersetzen, wurden direkte Reaktionen zwischen Isonitrilen und Rhodanwasserstoffsäure beobachtet²⁾.

Wir fanden nun, daß Isonitrile sich bei –20 °C in ätherischer Lösung mit Rhodanwasserstoffsäure rasch zu 1-Alkyl- bzw. 1-Aryl-1.2.3.4-tetrahydro-2.4-dithioketo-1.3.5-triazinen (II) umsetzen, die sich aus der Reaktionslösung kristallin abscheiden. Die Konstitution geht aus der alkalischen Hydrolyse zu Dithiobiuret-Derivaten (III) hervor.



- | | |
|---|-----------------------|
| a) R = 1-C ₃ H ₇ – | (82 %; Fp 188–190 °C) |
| b) R = C ₆ H ₁₁ – | (78 %; Fp 202–203 °C) |
| c) R = C ₆ H ₅ –CH ₂ – | (81 %; Fp 170–172 °C) |
| d) R = C ₆ H ₅ – | (74 %; Fp 186–188 °C) |
| e) R = p-CH ₃ –C ₆ H ₄ – | (83 %; Fp 181–184 °C) |

Die Bildung von II vollzieht sich wahrscheinlich durch cyclische 1.4-Addition von Rhodanwasserstoffsäure an das Rhodanwasserstoffsäure-α-Addukt des Isonitrils (I).

Eingegangen am 24. August 1961 [Z 136]

¹⁾ M. Passerini, Gazz. chim. Ital. 61, 964 [1931] u. vorangehende Mitteil. — ²⁾ I. Ugi u. R. Meyr, Chem. Ber. 94, 2229 [1961].

Pyrolytische Redoxreaktionen mit Benzoin

Von Prof. Dr. F. FEIGL

Laboratório da Produção Mineral, Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro (Brasilien)

Pyrolytische Hydrolysen und Ammonolysen von organischen Verbindungen bei Erhitzung mit wasser- bzw. ammoniakabspaltenden Verbindungen sowie pyrolytische Oxydationen durch MnO₂ oder geschmolzenes Benzoylperoxyd sind neuerdings in der organischen Tüpfelanalyse mehrfach verwendet worden¹⁾. Es wurde gefunden, daß geschmolzenes Benzoin (Fp 137 °C) bei 150 bis 240 °C als Wasserstoff-Donator fungieren und pyrolytische Reduktionen von organischen Verbindungen herbeiführen kann. Dieser Effekt ist leicht erkennbar, wenn flüchtige Spaltprodukte entstehen, die in der Gasphase nachweisbar sind. Als Beispiele seien nachfolgende Verbindungen angeführt, die in mg-Mengen unter Abspaltung der in Klammern angegebenen Verbindungen reagieren:

Cystin (H ₂ S)	Hexachlorcyclohexan, Lindan (HCl)
Hexamethylentetramin (NH ₃)	Diacetyldioxim (NH ₃)
Nitroguanidin (HNO ₂)	p-Amino-bromacetophenon (HBr)
Nitroharnstoff (HNO ₂)	p-Trifluormethyl-benzoesäure (HF)
Hexahydro-1.3.5-trinitrotriazin, Hexogen (HNO ₂)	Phenylsemicarbazid (C ₆ H ₅ NH ₂)
Dibutylsulfon (SO ₂)	Carbanilid (C ₆ H ₅ NH ₂)
Trional (SO ₂)	Dicyandiamid (HCN)
Thio-Michlers Keton (H ₂ S)	1-Rhodan-2.4-dinitrobenzol (H ₂ S)
Thiobarbitursäure (H ₂ S)	Quecksilberphenylacetat (CH ₃ COOH)
Äthylenthioharnstoff (H ₂ S)	Quecksilberphenylnitrat (HNO ₂)
p-Hydroxy-azobenzol (C ₆ H ₅ NH ₂)	Quecksilbercyanid (HCN)

Ferner wurde festgestellt, daß nach Verschmelzen von Anthrachinon mit Benzoin und anschließender Alkalisierung mit Lauge eine rote Lösung entsteht; es ist demnach eine Reduktion von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon²⁾ eingetreten.

Bei Erhitzen von Benzaldehyd mit Quecksilbercyanid auf 150 bis 180 °C entsteht Cyanwasserstoff. Offenbar erfolgt an der Oberfläche des Cyanids die katalytisch beschleunigte Kondensation des Aldehyds zu Benzoin und anschließend dessen Redoxreaktion mit Quecksilbercyanid unter Abspaltung von Blausäure.

Über die Verwendung von pyrolytischen Redoxreaktionen mit geschmolzenem Benzoin in der organischen Tüpfelanalyse wird berichtet werden.

Eingegangen am 28. August 1961 [Z 137]

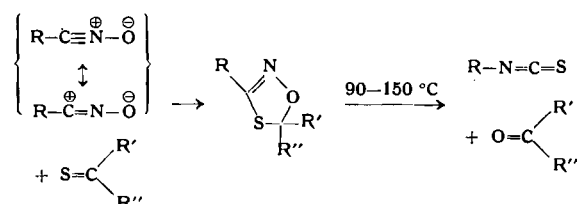
¹⁾ Vgl. F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis, 6. Aufl., Abschn. 4 u. 5; Elsevier Publ. Comp., New York 1961. — ²⁾ E. Grandmougin, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3563 [1906].

1.3-Dipolare Additionen der Nitriloxyle an CS-Doppelbindungen

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. W. MACK und E. ANNESER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Nitriloxyle vereinigen sich mit der CS-Doppelbindung von Thioketonen, Thioncarbonsäureestern, Thionkohlsäureestern, Dithiocarbonsäureestern und Trithiokohlensäureestern zu Derivaten des 1.4.2-Oxathiazols (Tabelle 1). Zweckmäßig bereitet man die Nitriloxyle *in situ* derart, daß man in die ätherische Lösung äquimolarer Mengen eines aromatischen Hydroxamsäurechlorids und der Schwefel-Verbindung langsam Triäthylamin einrührt. Aceto- und Propionitriloxyl sind aus primären Nitroalkanen zugänglich¹⁾. Eine niedrige Stationärkonzentration des Nitriloxyls hält dessen Dimerisation zum Furoxan in Schranken.



R-CNO	R'-CS-R''		1.4.2-Oxathiazol	
R =	R' =	R'' =	% Ausb.	Fp
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	65	110 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -O	C ₆ H ₅ -O	92	77–79 °C
C ₆ H ₅	α-Naphthyl	CH ₃ -S	46	107–108 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	HO ₂ C-CH ₂ -S	94	116 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -CH ₂	HO ₂ C-CH ₂ -S	84	95–96 °C
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -S	C ₆ H ₅ -S	94	82–83 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	pCH ₃ O-C ₆ H ₄	60	104–105 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -O	16	96–97 °C
pNO ₂ -C ₆ H ₄	α-Naphthyl	CH ₃ -S	86	143–144 °C
CH ₃	α-Naphthyl	CH ₃ -S	49	85–86 °C
C ₂ H ₅	α-Naphthyl	CH ₃ -S	31	67–68 °C

Tabelle 1. Darstellung von 1.4.2-Oxathiazolen durch 1.3-Dipolare Addition von Nitriloxiden an Komponenten mit CS-Doppelbindung

Die neuen 1.4.2-Oxathiazole wurden analysiert und spektral gekennzeichnet. Wir identifizierten I, R = R' = R'' = C₆H₅ mit einem Präparat, das aus Thio-benzhydroxamsäure und Benzophenon-dichlorid bereitete wurde. Das einzige beschriebene 1.4.2-Oxathiazol-Derivat scheint die 2-Phenyl-5-imino-Verbindung²⁾ zu sein. Bei 90–150 °C erleiden alle Verbindungen der Tabelle 1 mit Ausnahme der ersten eine glatte exotherme Spaltung in Senföle und das Sauerstoff-Analogon der Ausgangs-Thiocarbonylverbindung. Die Wanderung von R an den Stickstoff dürfte mit der Eliminierung synchron ablaufen, da sich ein Thioketo-azen als Zwischenstufe nicht abfangen ließ.

Auch Thionamide treten mit Nitriloxiden zusammen, jedoch schließt sich hier bereits bei Raumtemperatur die erwähnte Spaltung an. Aus N-Dimethyl-thiobenzamid und p-Nitro-benzonitriloxyl erhält man 87 % p-Nitro-phenylsenföle und 90 % N-Dimethyl-benzamid, während N-Phenyl-N'-methyl-thioharnstoff mit Benzonitriloxyl 80 % Phenylsenföle und 85 % N-Phenyl-N'-methyl-harnstoff liefert.