

Die Verbindungen sind unlöslich in Wasser, löslich in polaren organischen Solventien sowie in Benzol und sind daraus kristallisiert zu erhalten. Nach der osmometrischen bzw. kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung an (1a) und (1b) sind sie nicht assoziiert. (1c) lagert weitere Liganden, z. B. Pyridin, an.

Eingegangen am 25. August 1964 [Z 814]

[1] Vgl. A. Schmidpeter, K. Düll u. R. Böhm, Angew. Chem. 76, 605 (1964).

[2] I. I. Bezman u. J. H. Smalley, Chem. and Ind. 1960, 839; H. H. Sisler, H. S. Ahuja u. N. L. Smith, Inorg. Chem. 1, 84 (1962).

[3] E. Fluck u. F. L. Goldmann, Chem. Ber. 96, 3091 (1963).

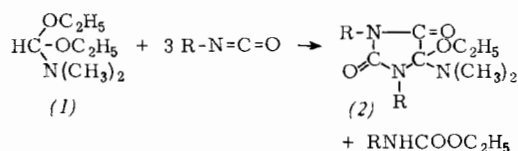
[4] A. Schmidpeter u. H. Groeger, unveröffentlicht.

Umsetzung von Amidacetalen mit Isocyanaten: Synthese von Parabansäure-O.N-acetalen

Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. G. Simchen und
cand. chem. E. Göknel

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

Bei Untersuchungen über die Umsetzungen von Carbonsäureamidacetalen mit kumulierten Bindungssystemen setzen wir Dimethylformamid-diäthylacetal (1) mit Isocyanaten durch mehrstündiges Erhitzen des Komponentengemisches



(2a): R = C₆H₅; (2b): R = C₆H₁₁

(Molverhältnis 1:1) auf 100 bis 130 °C um und erhielten unter Abspaltung von Äthanol (als Urethan) in 80- bis 85-proz. Ausbeute O.N-Acetale 1,3-disubstituierter Parabansäuren [(2a), Fp = 120 °C; (2b), Fp = 93 °C].

Der Mechanismus und die Reaktionen mit anderen kumulierten Systemen werden z. Zt. untersucht.

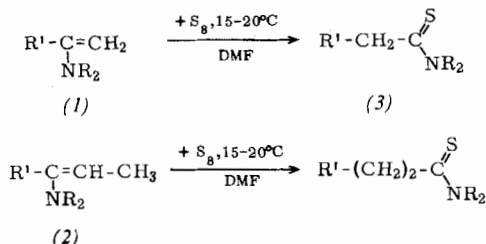
Eingegangen am 17. August 1964 [Z 812]

Thioamide aus Enaminen und Schwefel bei Raumtemperatur

Von Prof. Dr. Roland Mayer und Joachim Wehl

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Dresden

Elementarer Schwefel reagiert mit Enaminen in einigen polaren Lösungsmitteln (vorteilhaft in Dimethylformamid) bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur zu Thioamiden. Die Ausbeuten liegen bei den Enaminen des Typs (1) um 75 %, bei Enaminen (2) zwischen 20 und 60 %. Ketimine und Enamine der Aldehyde reagieren unter diesen Bedingungen anders.



Diese leistungsfähige Variante der Willgerodt-Kindler-Reaktion kann auch direkt von den Ketonen ausgehen, wenn man diese wie üblich mit einem sekundären Amin und Schwefel

versetzt, dann aber durch einen Katalysator (z. B. p-Toluolsulfonsäure) für eine beschleunigte Enaminbildung sorgt.

Beispiele

a) 18,5 g 1-Phenyl-1-morpholino-äthen, 3,5 g Schwefel und 20 ml Dimethylformamid werden vermischt. Die sich rasch dunkelbraun färbende und aufklarende Lösung bleibt über Nacht bei 15 bis 20 °C stehen, wird dann in 100 ml Methanol/Wasser (1:1) gegossen und auf mindestens 0 °C abgekühlt. Das sich abscheidende Rohprodukt (verunreinigt mit einer gelben Substanz C₁₆H₁₂S₂, über die wir gesondert berichten) kristallisiert man aus 50-proz. Methanol um. Produkt: (3), R' = C₆H₅, R₂ = -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-; Fp = 79-79,5 °C. Ausbeute: 16,3 g (75 %).

b) 12,0 g Acetophenon, 0,5 g p-Toluolsulfonsäure, 18 g Morpholin und 3,2 g Schwefel werden unter Rückfluß 3 Std. auf 130 °C erhitzt. Dann gießt man das Reaktionsgemisch in 50 ml Methanol und kühlt auf 0 °C ab. Aufarbeitung und Produkt wie unter a) beschrieben. Ausbeute: 20,7 g (94 %). Blindversuch ohne Katalysator: 49 % Ausbeute.

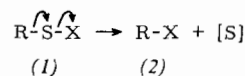
Eingegangen am 14. September 1964 [Z 825]

Produkte der thermischen Spaltung von Sulfensäurederivaten

Von Prof. Dr. Roland Mayer und Hans-Jürgen Frey

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Dresden

Sulfensäurederivate (1) sind hitze-empfindlich und, wenn überhaupt, nur unter gutem Vakuum zu destillieren [1]. Wir fanden, daß diese Verbindungen zwischen 60 und 110 °C im Sinne der folgenden Gleichung zerfallen. Während (2) präparativ zu isolieren ist, tritt der Schwefel meist in Folgeprodukten auf.



(a) R = C ₆ H ₅ ;	X = Cl
(b) R = p-CH ₃ -C ₆ H ₄ ;	X = Cl
(c) R = p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ ;	X = Cl
(d) R = Alkyl;	X = Cl
(e) R = C ₆ H ₅ ;	X = SCN
(f) R = C ₆ H ₅ ;	X = SC ₆ H ₅

Benzolsulfonylchlorid (1a) ergibt bei 100 °C schon nach 30 min in 60-proz. Ausb. Chlorbenzol (2a) neben Diphenyldisulfid und S₂Cl₂. p-Methyl- und p-Methoxygruppen am Benzolring erleichtern den Zerfall in (2b) bzw. (2c), der bei 90 °C bereits nach 10 min beendet ist, während Nitrogruppen eine definierte Spaltung verhindern.

Auch aliphatische Sulfonylchloride (1d), besonders leicht α-verzweigte, zerfallen bei etwa 100 °C in Alkylchloride, jedoch liegen die Ausbeuten niedriger als in der aromatischen Reihe. Die erforderliche Temperatur richtet sich nach der Stabilisierung. So zerfällt Benzolsulfonylthiocyanat (1e) schon bei 70 °C in Phenylrhodanid (2e) (Ausbeute 70 %), das seinerseits als resonanzstabilisierte Verbindung erst ab 190 °C Benzonitril bildet.

Die im Prinzip schon bekannte [2], aber nur bei höheren Temperaturen ablaufende thermische Spaltung der Disulfide in Monosulfide ist ebenfalls in diesem Sinne zu interpretieren. Beispielsweise ergibt Diphenyldisulfid (1f) bei 200 °C innerhalb etwa 1 Std. nahezu quantitativ Diphenylsulfid (2f) und Schwefel.

Eingegangen am 14. September 1964 [Z 824]

[1] Vgl. H. Lecher u. F. Holschneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 755 (1924); H. Lecher, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer u. P. Stöcklin, ibid. 58, 409 (1925); H. Rheinboldt u. F. Mott, ibid. 72, 668 (1939); E. Schneider, Chem. Ber. 84, 913 (1951).

[2] Vgl. C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. 174, 189 (1874).