

	R	Fp [°C]	UV [mμ] [a]	$\epsilon \times 10^{-3}$	Farbe im festen Zust.
(1)	—	151	M 236 M 325 S 370	13 2,7 1	leuchtend gelb
(2a)	—H	193	M 280 M 375	8 2,5	bläugelb
(2b)	—OH	157	M 259 M 305	10 3	weiß
(2c)	—C ₃ H ₇	103	M 239 M 360 S 402	11 2 1	hellgelb
(2d)	—C ₄ H ₉	104	M 239 M 360 S 402	12 2,5 1	gelb
(2e)	—C ₂ H ₄ OH	145	M 280 M 370	10 3,5	hellgelb
(2f)	—C ₆ H ₅	154	M 269 M 337	10 8	ockergelb
(2g)	—C ₆ H ₄ OH(o)	159	M 355 M 418	9,5 9,5	zitronengelb

[a] M = Maximum; S = Schulter; Lösungsmittel: Methanol.

(1:1) gelöst; die Lösungen wurden vereinigt und kurz aufgekocht. Beim Erkalten kristallisieren die Verbindungen aus. Die Ausbeute beträgt etwa 70 %. Die Verbindungen lassen sich aus Benzol/Äthanol (ca. 1:1) umkristallisieren. Sie schmelzen unzerstört und sind an der Luft, im festen Zustand und in Lösung, auch in neutralen und schwach sauren wäßrigen Lösungen, beständig; durch wäßriges Alkali werden sie zersetzt.

Werden die aus Anilin oder o-Aminophenol erhaltenen Azomethine statt mit Tetraphenyldiboroxid mit Flavognost® (Diphenylborinsäure-β-aminoäthylester) umgesetzt, so entsteht (2e) an Stelle von (2f) bzw. (2g).

Eingegangen am 1. März 1965 [Z 926]

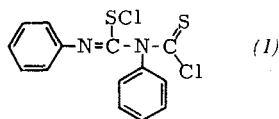
[1] D. Küstner, Angew. Chem. 54, 273, 296 (1941).

Synthese von N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloriden durch Chlorierung von Isothiocyanaten [*]

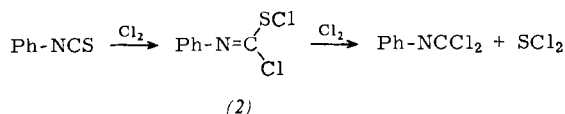
Von Dr. G. Ottmann und H. Hooks jr.

Olin Mathieson Chemical Corporation, Chemicals Division
New Haven, Connecticut (USA)

Bei der Synthese von Phenylisocyanid-dichlorid aus Phenylisothiocyanat und Chlor isolierte Helmers [1] ein unbeständiges Addukt, dem Dyson und Harrington [2] die Struktur (1) zuschrieben.



Wir haben jetzt gefunden, daß der erste Schritt bei der Chlorierung von Phenylisothiocyanaten in der Addition eines Moleküls Chlor an eine Isothiocyanatgruppe besteht, wobei N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloride (2), eine bisher unbekannte Verbindungsclass, gebildet werden.

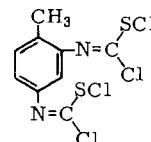
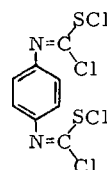
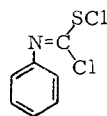


Auch die Verbindung der Struktur (1) entsteht, ist aber lediglich das Produkt einer Nebenreaktion.

N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloride (2) lassen sich in reiner Form und in hohen Ausbeuten gewinnen, wenn man

die in einem indifferenten Lösungsmittel gelösten aromatischen Isothiocyanate bei 0 bis 10°C mit einem Molekül Chlor pro NCS-Gruppe behandelt. Die kristallisierten Verbindungen können durch Umkristallisieren aus Pentan oder Hexan gereinigt werden.

Wir haben folgende Verbindungen hergestellt: N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchlorid (3) [gelbes Öl, $n_D^{20} = 1,6291$; 91,5% Ausbeute], N,N'-Phenyl-1,4-bis-(S-chlor-isothiocarbamylchlorid) (4) [gelbe Kristalle, Fp = 82–83°C; 97,8% Ausbeute] und N,N'-Tolyl-2,4-bis-(S-chlor-isothiocarbamylchlorid) (5) [gelbe Kristalle, Fp = 75–75,5°C; 65% Ausbeute].



Ihre Strukturen wurden durch Verbrennungsanalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR- und NMR-Spektroskopie und durch chemische Reaktionen, über die wir demnächst berichten werden, sichergestellt. N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamylchloride sind feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen, die sich jedoch unterhalb 0°C in einer trockenen Stickstoffatmosphäre einige Zeit unverändert aufbewahren lassen.

Eingegangen am 1. März 1965 [Z 927]

[*] Chlorierung von Isothiocyanaten, I. Mitteilung.

[1] O. Helmers, Chem. Ber. 20, 786 (1887).

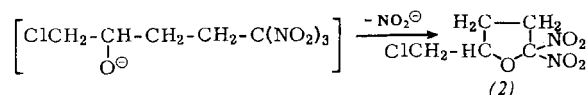
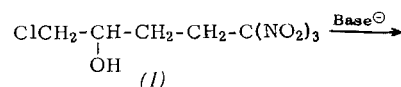
[2] G. M. Dyson u. T. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1940, 191; 1942, 150.

Synthese von 5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran

Von Dr. E. Steininger

Battelle-Institut, Frankfurt/Main

Reaktion von 1-Chlor-5,5,5-trinitropentan-2-ol (1) mit Triäthylamin, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxyd, oder (am besten) mit Natrium-tert.-butylat oder Natriumhydroxyd in Äther bei 0°C ergibt nicht wie erwartet 1,2-Epoxy-5,5,5-trinitropentan, sondern in einer Ausbeute bis zu 86 % das bisher unbekannte 5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran (2).



Das Ausgangsmaterial (1) erhielten wir durch Reduktion von 1-Chlor-5,5,5-trinitropentan-2-on (3) mit Natriumborhydrid in CH₃OH mit 90 %, (3) durch Addition von CH(NO₂)₃ an Chlormethylvinylketon mit 85 % Ausbeute.

Die Konstitution von (2) (Kp = 104–105°C/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,4893$) wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum (Protonenverhältnis 1:2:2:2 bei 5,1; 3,9; 2,4 und 3,2 ppm) nachgewiesen.

Die hier beschriebene Reaktion ist unseres Wissens die erste unter Abspaltung eines Nitrit-Ions verlaufende Cyclisierung einer Nitroverbindung.

Eingegangen am 4. März 1965 [Z 936]