

R	X	Amin	Solvens	T [°C]	Urethan	Ausb. [%]
CH <sub>3</sub>	OAc	Piperidin	Dimethoxyäthan	0	N-Methoxycarbonylpiperidin	60
CH <sub>3</sub>	Br	Piperidin	THF	0	N-Methoxycarbonylpiperidin	67
CH <sub>3</sub>	OAc	Diäthylamin	Dimethoxyäthan	0	N-Methoxycarbonyldiäthylamin	56
CH <sub>3</sub>	Br	Diäthylamin	THF	0	N-Methoxycarbonyldiäthylamin	59
CH <sub>3</sub>	OAc	Isopropylamin	Methanol	0	N-Methoxycarbonylisopropylamin	63
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	Piperidin	Dimethoxyäthan	0	N-Äthoxycarbonylpiperidin	59
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	Piperidin	Dimethoxyäthan	20	N-Benzylloxycarbonylpiperidin	43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OAc	Äthanolamin	Dimethoxyäthan	25	N-Äthoxycarbonyläthanolamin	68
CH <sub>3</sub>	OAc	Glycinäthylester	Dimethoxyäthan	25	N-Methoxycarbonylglycinäthylester	84
CH <sub>3</sub>	OAc	Anilin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonylanilin	53
CH <sub>3</sub>	OAc	p-Toluidin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonyltoluidin	86
CH <sub>3</sub>	OAc	α-Naphthylamin	Dimethoxyäthan	100	N-Methoxycarbonyl-α-naphthylamin	35

Menge Methylenblau nahe bei dem Wert für die austauschfähigen Kationen und ist von der Größe der Oberfläche praktisch unabhängig. Auch die Art der Kationen hat keinen Einfluß.

Tonmineral	Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g] [a]	Austauschf. Kationen [mVal/100 g]	Methylenblau-Aufnahme [mVal/100 g]	Kationen-Art
Schnaittenbacher Kaolin OF	6	1,9	1,4	Ca, Mg
Zettlitzer Kaolin	22	6,3	6,3	Ca, Mg
Kolloid-Kaolin, Chodau	23	9,85	10,15	Ca, Mg
Kaolinit-Ton IL, Provins	70	17,9	17,2	Ca, H
Illit, Füzerradvany	37	18,6	17,8	NH <sub>4</sub>
Halloysit, Djebel Debar	66	9,2	10,8	Ca, Mg
Halloysit, Marokko	61	24,4	21,9	Ca, Mg
Montmorillonit, Wyoming	[b]	82	84	Na
Montmorillonit, Niederbayern	[b]	93	96	Ca, Mg
Montmorillonit, Schweiz	[b]	106	111	Ca, Mg

[a] Gefriergetrocknete Präparate.

[b] Die Gesamtoberfläche der Montmorillonite beträgt einschließlich der durch die innerkristalline Quellung zugänglichen Oberfläche zwischen den Silicatschichten etwa 770 m<sup>2</sup>/g.

Nach der Behandlung mit Methylenblau findet man in der vom Tonmineral abgetrennten Lösung 90–100 % der Chlorid-Ionen des Methylenblaus und ca. 95 % der ursprünglich am Tonmineral gebundenen austauschfähigen Kationen. Die Menge des eingetauschten Methylenblaus ist praktisch unabhängig davon, ob die Lösung im Eintauschgleichgewicht nur noch sehr wenig oder viel Methylenblau enthält.

Eingegangen am 2. Dezember 1965 [Z 117]

[1] A. Clauss, H.-P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 35 (1957).

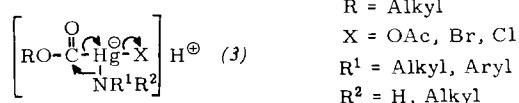
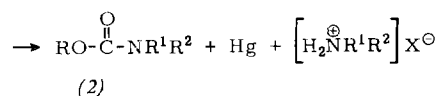
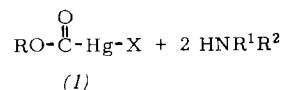
[2] J. E. Gieseking u. H. Jenny, Soil Science 42, 273 (1936); J. E. Gieseking, ibid. 47, 1 (1938).

## Alkoxycarbonylierung sekundärer und primärer Amine mit Alkoxycarbonyl-quecksilber-Verbindungen

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und cand. chem. F. Gerhart

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Läßt man Alkoxycarbonyl-quecksilber-halogenide oder -acetate (1) [1] in Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan mit 2 Mol eines sekundären oder primären Amins reagieren, so entstehen unter Abscheidung von Quecksilber Urethane (2).



Zwischenstufen der Umsetzungen dürften die at-Komplexe (3) sein, in denen das Stickstoffatom für den Angriff auf die Carbonylgruppe günstig fixiert ist. Mit Alkoholen liefern die Verbindungen (1) Carbonate. Da Hydroxygruppen aber wesentlich träger reagieren, ist bei Aminoalkoholen eine selektive Alkoxycarbonylierung der Aminogruppe möglich.

Eingegangen am 25. November 1965 [Z 118]

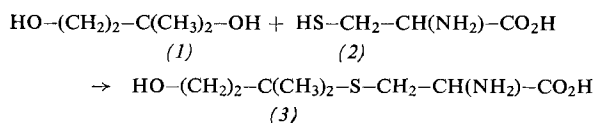
[1] W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2864 (1913).

## Neue Synthese von L-Felinin

Von Prof. Dr. A. Schöberl, Dipl.-Chem. J. Borchers, Dr. H. Gräffe und Dr. Ch.-V. Grewe-Pape

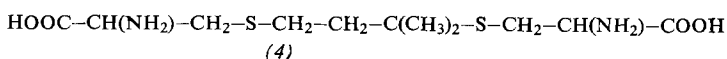
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Wir fanden, daß das bisher nur schwierig zugängliche [1] L-Felinin [S-(3-Hydroxy-1,1-dimethylpropyl)-cystein (3)] in Ausbeuten bis zu 80 % dargestellt werden kann, wenn man 3-Methylbutan-1,3-diol (1) und L-Cystein (2) (Molverhältnis 2:1) 0,5 bis 1 Std. in Methanol/6 N HCl (2:3 v/v) unter Sauerstoff-Ausschluß auf 80 bis 100 °C erhitzt.



Nach Oxidation nicht umgesetzten Cysteins durch Einleiten von Luft chromatographiert man an Dowex W 50, H<sup>+</sup>-Form, mit 2 N NH<sub>3</sub>. Das eluierte L-Felinin wird aus wäßriger Lösung mit Aceton umgefällt und liegt dann in reiner Form vor: R<sub>f</sub> = 0,52 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1), Fp = 185 °C (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -12,5° (c = 2 in H<sub>2</sub>O), + 9,0 (c = 2 in 1 N HCl).

Als Nebenprodukt der Kondensation entsteht die 5,5-Dimethyl-L,L-2,10-diamino-4,8-dithiaundecan-1,11-disäure (4). Ihre Bildung wird durch längere Versuchszeiten



begünstigt: 4-tägiges Erhitzen der Komponenten unter den genannten Bedingungen führt zu einer Ausbeute von 50 % [Umkristallisation aus Methanol/H<sub>2</sub>O; R<sub>f</sub> = 0,30 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +18,8° (c = 2 in 1 N HCl); Fp ca. 240 °C (Zers.)]. Abtrennung vom Felinin und Reindarstellung des Bisthioäthers (4) gelingen auch durch Chromatographie<sup>[2]</sup> an Dowex W 50, H<sup>+</sup>-Form, mit Citratpuffer (pH = 3,4). Bei 4-stündiger Behandlung von L-Felinin bei 70 oder 80 °C mit 6 N HCl bildet sich der Bisthioäther (4) als Zersetzungsprodukt<sup>[3]</sup>.

Unter ähnlichen Bedingungen (10-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad unter N<sub>2</sub> in 5 N HCl) kann L-Cystein auch glatt mit tert.-Butanol zum S-tert.-Butyl-L-cystein (Ausbeute etwa 70 %) kondensiert werden. Umkristallisation aus Butanol/H<sub>2</sub>O; dünne, glänzende Nadeln; R<sub>f</sub> = 0,73 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +9,9° (c = 1 in 1 N HCl); Fp = 244 °C (Zers.).

Eingegangen am 18. November 1965 [Z 116]

[1] Vgl. H. Eggerer, Liebigs Ann. Chem. 657, 212 (1962).

[2] S. Moore u. W. Stein, J. biol. Chemistry 192, 663 (1951).

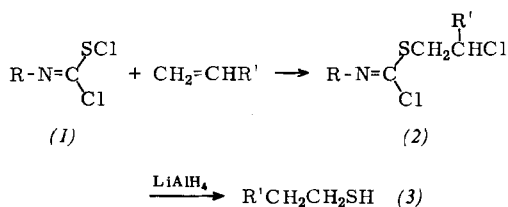
[3] Vgl. R. G. Westall, Biochem. J. 55, 244 (1953).

## N-Aryl- und N-Alkyl-S-(2-chloralkyl)-isothiocarbamoylchloride<sup>[\*]</sup>

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

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

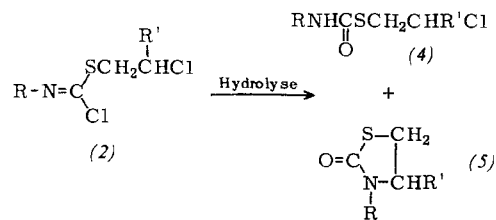
Wir haben kürzlich<sup>[1,2]</sup> über die Synthese der N-Aryl- und N-Alkyl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride (1) durch vorsichtige Chlorierung der entsprechenden Isothiocyanate berichtet. S-Chlor-isothiocarbamoylchloride (1) reagieren überwiegend wie Sulfenylchloride, jedoch ähneln sie in einigen Eigenschaften den Imidchloriden. Als Sulfenylchloride reagieren sie mit olefinischen Doppelbindungen<sup>[3]</sup> unter Bildung der bisher unbekannten N-Aryl- und N-Alkyl-S-(2-chloralkyl)-isothiocarbamoylchloride (2).



Man setzt entweder unter Ausschluß von Feuchtigkeit die S-Chlor-isothiocarbamoylchloride langsam und unter Rühren dem Olefin bei 0–20 °C zu oder leitet den gasförmigen Kohlenwasserstoff in die Lösung von (1) ein. Als Reaktionsmedium verwendet man überschüssiges Olefin oder ein inertes Lösungsmittel (CCl<sub>4</sub>, Äther). Die Reaktion verläuft exotherm. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die Verbindungen (2) in zufriedenstellender Reinheit. Analytisch reine Produkte erhält man durch Umkristallisieren der festen Produkte aus Pentan bei ca. –50 °C oder durch Extraktion der flüssigen Produkte mit Pentan bei Raumtemperatur. Mit Vinylalkyläthern reagieren die Verbindungen (1) unter Bildung der äußerst reaktionsfähigen S-[(2-chlor-2-alkoxy)-alkyl]-isothiocarbamoylchloride [(2), R' = OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>], die nur bei tiefen Temperaturen oder in Lösung stabil sind.

Die Struktur (2) wurde durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>, die zu den Alkylmercaptanen (3) führt, durch Elementaranalyse sowie durch IR-, NMR- und Massenspektroskopie gesichert. S-(2-Chloralkyl)-isothiocarbamoylchloride (2) ähneln den Imidchloriden und werden von nucleophilen Reagentien je nach Art von R' in offenkettige oder cyclische Verbindungen

übergeführt. Hydrolyse<sup>[4]</sup> der Verbindungen (2) führt bei R' = H, Alkyl, Cycloalkyl oder Chloralkyl zu N-Alkyl- und N-Aryl-S-(2-chloralkyl)-thiocarbamaten (4). Ist R' eine stark elektronegative Gruppierung, z. B. Phenyl, so entstehen überwiegend 4-Aryl-1,3-thiazolidin-2-one (5), z. B. 3,4-Diphenyl-1,3-thiazolidin-2-on [(5), R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], Fp = 159 bis 160 °C, neben wenig (4).



(4), R' = H, Alkyl, Cycloalkyl, Chloralkyl

(5), R' = Phenyl

S-(2-Chloralkyl)-isothiocarbamoylchloride RN=C(Cl)—S—X—Cl (2)

R	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
Phenyl	Äthylen		83
Phenyl	—CH <sub>2</sub> —CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )—		91
Phenyl	—CH <sub>2</sub> —CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—	49–50	65
Phenyl	1,2-Cyclohexylen	41–42	92
p-Chlorphenyl	1,2-Cyclohexylen	43–44	97
2,5-Dichlorphenyl	1,2-Cyclohexylen	58–59	97
n-Butyl	1,2-Cyclohexylen		78
Phenyl	—CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>2</sub> Cl)—		83

S-(2-Chloralkyl)-thiocarbamate RNH—CO—S—X—Cl (4)

R	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
Phenyl	Äthylen	88–89	68
Phenyl	—CH <sub>2</sub> —CH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )—	71–72	82
Phenyl	1,2-Cyclohexylen	114–115	82,5
Phenyl	—CH <sub>2</sub> —CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )—		88
Phenyl	—CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>2</sub> Cl)—	73–74	62

Eingegangen am 22. November 1965 [Z 114]

[\*] Chlorierung von Isothiocyanaten, 3. Mitteilung. — 2. Mitteilung: [2].

[1] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 77, 427 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).

[2] G. Ottmann u. H. Hooks jr., J. org. Chemistry, im Druck.

[3] N. Kharasch: Organic Sulfur Compounds, Pergamon Press, London 1961, Bd. I, S. 353.

[4] Hydrolysebedingungen: (a) Verdünnte Alkalilauge bei 20 bis 30 °C; (b) Wasser bei 50–100 °C. 10–60 min Reaktionszeit.

## Reaktionen der Trithiokohlensäure mit Malonylchlorid<sup>[1]</sup>

Von Dr. B. Krebs und Priv.-Doz. Dr. G. Gattow

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Während sich bei der Umsetzung von Trithiokohlensäure SC(SH)<sub>2</sub><sup>[2]</sup> mit äquimolaren Mengen Oxalylchlorid das weinrote 4,5-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithiolan<sup>[3]</sup> bildet, entsteht bei Verwendung von Malonylchlorid über die Stufe des instabilen roten 4,6-Dioxo-2-thioxo-1,3-dithians (1) das dimere Thiomalonsäureanhydrid<sup>[4]</sup> [2,4,6,8-Tetroxo-1,5-dithiocan] (2).

