

begünstigt: 4-tägiges Erhitzen der Komponenten unter den genannten Bedingungen führt zu einer Ausbeute von 50% [Umkristallisation aus Methanol/H₂O; R_f = 0,30 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1); [α]_D²⁰ = +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^[2] an Dowex W 50, H⁺-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^[3].

Unter ähnlichen Bedingungen (10-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad unter N₂ 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/H₂O; dünne, glänzende Nadeln; R_f = 0,73 in Butanol/Eisessig/Wasser (2:1:1); [α]_D²⁰ = +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).

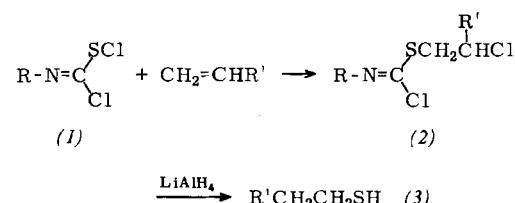
[3] Vgl. R. G. Westall, Biochem. J. 55, 244 (1953).

N-Aryl- und N-Alkyl-S-(2-chloralkyl)-isothiocarbamoylchloride^[1]

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

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

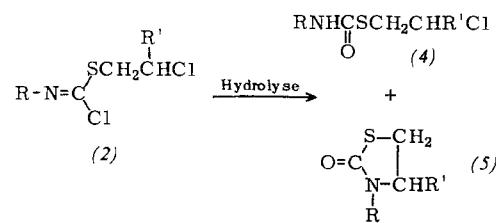
Wir haben kürzlich^[1,2] über die Synthese der N-Aryl- und N-Alkyl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride (1) durch vorsichtige Chlorierung der entsprechenden Isothiocyanate berichtet. S-Chlor-isothiocarbamoylchloride (1) reagieren überwiegend wie Sulfenylchloride, jedoch ähneln sie in einigen Eigenschaften den Imidchloriden. Als Sulfenylchloride reagieren sie mit olefinischen Doppelbindungen^[3] 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 (CCl₄, 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_nH_{2n+1}], die nur bei tiefen Temperaturen oder in Lösung stabil sind.

Die Struktur (2) wurde durch Reduktion mit LiAlH₄, 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^[4] 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' = C₆H₅], Fp = 159 bis 160 °C, neben wenig (4).



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

(5), R' = Phenyl

S-(2-Chloralkyl)-isothiocarbamoyl-chloride RN=C(Cl)–S–X–Cl (2)

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

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

Phenyl	Äthylen	88–89	68
Phenyl	-CH ₂ -CH(C ₃ H ₇)-	71–72	82
Phenyl	1,2-Cyclohexyen	114–115	82,5
Phenyl	-CH ₂ -CH(C ₆ H ₁₃)-		88
Phenyl	-CH ₂ -CH(CH ₂ 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.

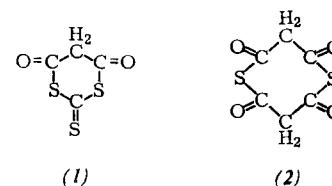
[4] Hydrolysebedingungen: (a) Verdünnte Alkalilauge bei 20 bis 30 °C; (b) Wasser bei 50–100 °C. 10–60 min Reaktionszeit.

Reaktionen der Trithiokohlensäure mit Malonylchlorid^[1]

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

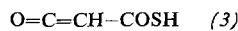
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

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



Eine Lösung von 7,1 g frisch destilliertem Malonylchlorid in 50 ml CHCl_3 wird bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß langsam zu einer Lösung von 5,5 g $\text{SC}(\text{SH})_2$ in 50 ml CHCl_3 getropft, wobei starke HCl-Entwicklung auftritt. Aus der anfänglich durch (1) rot gefärbten Lösung scheiden sich nach einigen Stunden bis Tagen farblose Kristalle von (2) ab, die abfiltriert und mit CHCl_3 gewaschen werden.

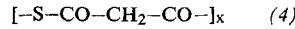
Die Verbindung (2) [$F_p = 124 \pm 1^\circ C$, $d_4^{25} = 1,710 \pm 0,005$ g/cm³] ist in keinem gebräuchlichen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Von kaltem Wasser und Alkoholen wird sie nicht zersetzt; mit heißem Wasser, sowie mit Säuren und Laugen tritt Hydrolyse ein. Beim Erhitzen im Hochvakuum bilden sich aus (2) C₃O₂, COS und Thioessigsäure, beim Erhitzen in Gegenwart von P₂O₅ dagegen C₃O₂, H₂S, C₃S₂, COS und Ketenthiocarbonssäure (3) (farblose Kristalle; $F_p = 60^\circ C$), vgl. [5].



IR-Spektrum von (2) (in Nujol und Hexachlorbutadien):
 2980 (m), 2910 (m), 1720 (sst), 1685 (sst), 1395 (st), 1388 (st),
 1298 (st), 1210 (m), 1055 (st), 980 (st), 970 (st), 910 (m),
 800 (st), 730 (sch), 640 (st), 558 (m), 463 (sch) cm^{-1} ^[6].

Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß (2) tetragonal mit $Z=4$ in der Raumgruppe $D_{2d}^4-P\bar{4}21c$ (Nr. 114) kristallisiert: $a = 11,88 \pm 0,02$, $c = 5,61_1 \pm 0,01$ Å; röntgenographische Dichte $1,714$ g/cm 3 . Aus einer Strukturdiskussion folgt, daß der achtgliedrige Ring von (2) symmetrisch gewellt ist (Symmetrie C_{2v}).

Wird die rote Lösung von (1) in CHCl_3 sofort nach der Reaktion auf -30°C abgekühlt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, so bleibt (1) in ölartiger Konsistenz zurück. Es zersetzt sich beim Erwärmen zu einem gelben Öl, das im Vakuum bei 25°C große Mengen CS_2 abgibt. Dieses Öl ist ein Polymeres der Zusammensetzung (4). Destillation des Öls bei $0,5 \text{ Torr}$ ($K_p = 150-200^\circ\text{C}$) liefert Polymere (4) mit $x = 4-6$, deren Enden mit SH-Gruppen (und $-\text{Cl}$) abgesägt sind. Im Destillationsrückstand befinden sich höhermolekulare Polymerisate ($x > 6$) neben Zersetzungspräprodukten.



IR-Spektrum von (4) mit x = 4–6: 3380 (sch), 2970 (m), 2900 (m), 2580 (m), 1720–1708–1690–1675 (sst), 1550 (sch), 1402 (m), 1375 (m), 1300 (st), 1196 (m), 1085 (st), 1056 (st), 1035 (st), 950 (sch), 885 (m), 790 (sch), 642 (st), 552 (sch), 465 (sch) cm^{-1} [6].

Eingegangen am 22. November 1965 [Z 115]

- [1] XXII. Mitteilung über Chalkogenocarbonate. — XXI. Mitteilung: *A. Müller u. B. Krebs*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
 [2] *G. Gattow u. B. Krebs*, Z. anorg. allg. Chem. 321, 143 (1963).
 [3] *B. Krebs u. G. Gattow*, Angew. Chem. 75, 978 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 618 (1963).
 [4] (2) konnte bisher nur durch mehrtägiges Einwirken von H_2S auf C_3O_2 im Bombenrohr erhalten werden; vgl. [5].
 [5] *O. Diels, R. Beckmann u. G. Tönnies*, Liebigs Ann. Chem. 439, 76 (1924).
 [6] est = sehr stark, st = stark, m = mittel, sch = schwach.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Photoalkylierungen

D. Elad, Rehovot (Israel)

GDCh-Ortsverband Marl, am 22. Oktober 1965

Die Photoamidierung^[1] von Olefinen mit endständiger Doppelbindung mit Formamid in Gegenwart oder Abwesenheit von Aceton lässt sich auf Olefine mit nicht-terminaler Doppelbindung übertragen. Man erhält ein Gemisch der beiden Amide, die sich durch Anlagerung der Carbamoylgruppe CONH₂ an die C-Atome der Doppelbindung bilden können. Cyclische Olefine wie Cyclohexen oder Norbornen sowie Diene wie 4-Vinylcyclohexen oder 1,5-Cyclooctadien reagieren mit Formamid unter UV-Bestrahlung gleichfalls zu Säureamiden. Die Anlagerung von Formamid an α,β -unge-sättigte Ester gelingt mit Benzophenon als Sensibilisator und führt mit hohen Ausbeuten zu Esteramid-Derivaten der Bernsteinsäure. Wahrscheinlich verläuft die Photoaddition von Formamid an Olefine als Radikalkettenreaktion, bei der •CONH₂-Radikale auftreten, die vom Olefin abgefangen werden. Die Carbamoyl-Radikale dürften sich durch Wasserstoffabspaltung bei der Reaktion des Formamids mit der an-geregten Carbonylverbindung bilden.

Die Photoaddition cyclischer Äther an Olefine gelingt durch direkte Bestrahlung oder (mit wesentlich höheren Ausbeuten) durch Bestrahlung in Gegenwart eines Ketons. Hauptprodukte sind α -substituierte cyclische Äther^[2], γ -Butyrolacton und 2-Pyrrolidon lagern sich bei UV-Bestrahlung an Olefine mit endständiger Doppelbindung an, wobei 2-Alkyl- γ -butyrolactone in hohen Ausbeuten^[3], bzw. Gemische von 3- und 5-Alkylpyrrolidonen^[4] entstehen.

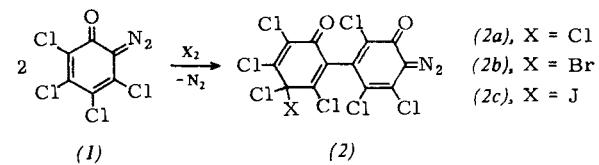
N-Acetylglycin-äthylester reagiert bei Bestrahlung in Gegenwart von Aceton mit Olefinen zu Derivaten höherer N-Acetyl- α -aminosäuren und mit Toluol zu Phenylalanin. [VB 961]

Neues zur präparativen Chemie der Diazocarbonylverbindungen

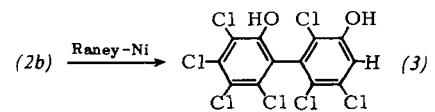
W. Ried, Frankfurt/Main

Kolloquium des Max-Planck-Instituts für Medizinische
Forschung, Heidelberg, am 6. Dezember 1965

Elementare Halogene (Chlor, Brom und Jod) bewirken bereits bei Raumtemperatur die Abspaltung von Stickstoff aus Tetrachlor-o-chinondiazid (1). Es entstehen aus 2 Mol Chinondiazid unter Verlust nur einer Diazogruppe und gleichzeitiger Dimerisierung Verbindungen, für welche die Struktur (2) vorgeschlagen wird:



Mit Wasserstoff und Raney-Nickel lässt sich das Halogen X aus (2) wieder eliminieren; gleichzeitig werden die Oxo-Gruppen in phenolische OH-Gruppen übergeführt, und die Diazo-Gruppe wird gegen ein H-Atom ausgetauscht.



Tetrachlor-p-chinondiazid (4) verliert in Gegenwart von Brom oder Chlor in Äthanol ebenfalls Stickstoff. Das Halogen lagert sich an den Methylenkohlenstoff an. Bei Halogenüberschuß wird es auch an die C=C-Bindung angelagert.

[1] D. Elad u. J. Rokach, J. org. Chemistry 29, 1855 (1964).

[2] D. Elad u. R. D. Youssefye, J. org. Chemistry 29, 2031 (1964).

[3] D. Elad u. R. D. Youssefye, Chem. Commun. 1, 7 (1965).

[4] D. Elad u. J. Sinnreich, Chem. and Ind. 1965, 768.