

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).

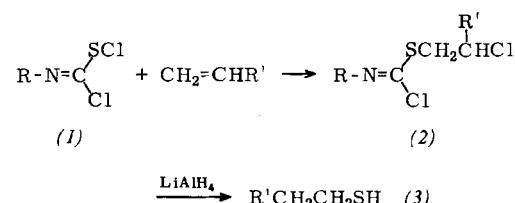
[3] Vgl. R. G. Westall, Biochem. J. 55, 244 (1953).

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)

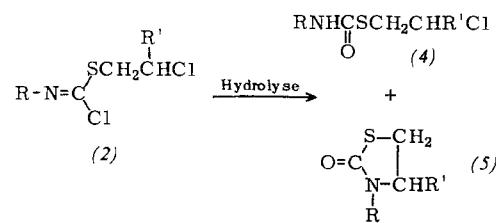
Wir haben kürzlich^[1,2] über die Synthese der N-Aryl- und N-Alkyl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride (1) durch vorsichtige Chlorierung der entsprechenden Isothiocyanate berichtet. S-Chlor-isothiocarbamoylchloride (1) reagieren überwiegend wie Sulfenylchloride, jedoch ähneln sie in einigen Eigenschaften 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).

