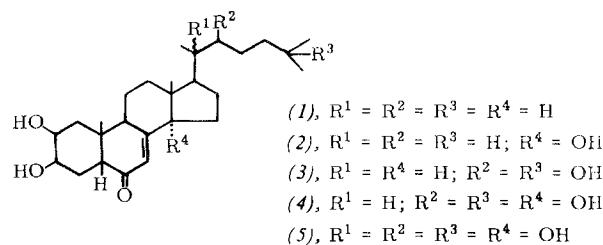


Im Calliphoratest zeigten diese Verbindungen 1/80, 1/50 bzw. 1/15 der Ecdyson-Aktivität. Sie sind damit die ersten nicht natürlich vorkommenden Steroide mit Häutungshormonaktivität.



Kürzlich konnten wir aus Trockenpuppen des Seidenspinners (*Bombyx mori*) ein 20 β -Hydroxy-Ecdyson (5) isolieren^[1], das sich im Insektenhäutungstest^[3] als 1,25-mal so wirksam wie Ecdyson erwies.

Eingegangen am 24. Mai 1966 [Z 245]

[1] VI. Mitteilung über Insektenhormone. — V. Mitteilung: *P. Hocks u. R. Wiechert*, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] *U. Kerb, P. Hocks, R. Wiechert, A. Furlenmeier, A. Fürst, A. Langemann u. G. Waldvogel*, Tetrahedron Letters 1966, 1387; *Helv. chim. Acta*, im Druck.

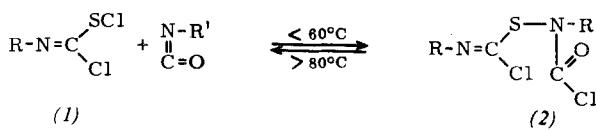
[3] *P. Karlson*, Vitamine und Hormone 14, 227 (1956).

Reaktionen der N-Alkyl- und N-Aryl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride mit Isocyanaten und Synthese von 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dionen^[1]

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

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

N-Alkyl- und N-Aryl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride (1)^[2] reagieren mit aliphatischen und aromatischen Isocyanaten zu S-(Chlorcarbonylamino)-isothiocarbamoylchloriden (2). Die schwach exotherme Reaktion verläuft unterhalb 60 °C quantitativ, wie die IR-Spektroskopie zeigt, ist aber bei höheren Temperaturen umkehrbar.

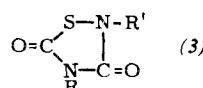


(2), R	R'	Fp [°C]	Ausb. [%]
C ₂ H ₅ —	n-C ₈ H ₁₇ —	132—133	77
n-C ₄ H ₉ —	n-C ₄ H ₉ —	133—134	85
n-C ₄ H ₉ —	n-C ₈ H ₁₇ —	114	65
C ₆ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	108—109	90
C ₆ H ₅ —	i-C ₃ H ₇ —	101—102	78
C ₆ H ₅ —	n-C ₄ H ₉ —	97—99	86
C ₆ H ₅ —	n-C ₈ H ₁₇ —	92—93	68
C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	79—80	97
C ₆ H ₅ —	p-CH ₃ —C ₆ H ₄ —	95—96	91
C ₆ H ₅ —	p-Cl—C ₆ H ₄ —	72—73	95
C ₆ H ₅ —	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	85—92	98
C ₆ H ₁₁ —	i-C ₃ H ₇ —	131—132	55

Die Struktur der Produkte (2) wurde durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, IR-Spektren und durch ihre Reaktionen sichergestellt. Das IR-Spektrum weist nicht die bei ca. 2270 cm⁻¹ liegende charakteristische Isocyanat-Absorption auf, hat aber Banden bei 1760 cm⁻¹ und 1670 cm⁻¹, die auf C=O- und C=N-Gruppen hinweisen.

S-(Chlorcarbonylamino)-isothiocarbamoylchloride (2) sind sehr reaktionsfähige, weiße Festkörper, die an feuchter Luft

stark rauchen. Mit Wasser und besonders mit wässrigem Alkohol tritt eine heftige, stark exotherme Reaktion ein, die unter HCl-Entwicklung zur Bildung der bisher unbekannten 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (3) führt. Diese Produkte fallen als weiße, kristalline Niederschläge aus.



(3), R	R'	Fp [°C]	K _p [°C/Torr]	n _D ²⁵	Ausb. [%]
C ₂ H ₅ —	n-C ₈ H ₁₇ —	134/0,6	1,4920	76	
n-C ₄ H ₉ —	n-C ₄ H ₉ —	1/0,6	1,4960	77	
n-C ₄ H ₉ —	n-C ₈ H ₁₇ —	142/0,25	1,4890	71	
C ₆ H ₅ —	C ₂ H ₅ —	94—95		91	
C ₆ H ₅ —	iso-C ₃ H ₇ —	112—113		95	
C ₆ H ₅ —	n-C ₄ H ₉ —	81—82		90	
C ₆ H ₅ —	n-C ₈ H ₁₇ —	70—71		86	
C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	114—115		84	
C ₆ H ₅ —	p-CH ₃ —C ₆ H ₄ —	136—137		76	
C ₆ H ₅ —	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ —	157—158		85	
C ₆ H ₅ —	p-Cl—C ₆ H ₄ —	170,5—171		91	

Für die Struktur (3) spricht die Bildung N,N'-disubstituierter Harnstoffe bei der Reduktion mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran (Ausbeuten bis zu 65 %). Die Struktur (3) wird außerdem bestätigt durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum und dadurch, daß die Verbindungen keine Hydrochloride bilden. Die IR-Spektren zeigen zwei Carbonylabsorptionen bei ca. 1735 cm⁻¹ und 1665 cm⁻¹. Eine schwache zusätzliche Absorption tritt bei ca. 1700 cm⁻¹ auf, wenn R = Aryl. Die Bildung der bisher unbekannten 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (4) in hoher Ausbeute deutet darauf hin, daß die Imidoylchloridgruppe von (2) und nicht die Carbamoylchloridgruppe der erste Angriffspunkt der nucleophilen Reaktion ist.

Synthesebeispiel:

Eine Lösung von 412 g N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamoylchlorid in 150 ml wasserfreiem Pentan wird allmählich zu einer gut gerührten Lösung von 307 g 4-Chlorphenylisocyanat in 1000 ml Pentan unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 20 bis 25 °C gegeben (Kühlbad bei 10 bis 15 °C). Man läßt das Gemisch 12 bis 15 Std. stehen, saugt den weißen Niederschlag in einer trocknen Stickstoffatmosphäre ab und wäscht ihn mit Pentan.

Zur weiteren Umsetzung trägt man das Produkt unter gutem Rühren portionsweise in 1500 ml Wasser ein, wobei die Temperatur 60 bis 70 °C nicht überschreiten soll. Das Gemisch wird abgekühlt und filtriert; der Filterkuchen wird mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei ist, und dann mit etwas kaltem Alkohol nachgewaschen. Das Produkt kann aus Methanol umkristallisiert werden.

Eingegangen am 27. Mai 1966 [Z 252]

[1] Chlorierung von Isothiocyanaten, 4. Mitteilung. — 3. Mitteilung: *G. Ottmann u. H. Hooks jr.*, Angew. Chem. 78, 210 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 250 (1966).

[2] *G. Ottmann u. H. Hooks jr.*, Angew. Chem. 77, 427 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965); *J. org. Chemistry* 31, 838 (1966).

Über die Osazonbildung des α -Glucosamins

Von Prof. Dr. F. Micheel und Dipl.-Chem. H. Dallmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster

In der Literatur und in Lehrbüchern wird die Ansicht vertreten, daß das α -Glucosamin analog der α -Glucose ein α -Phenylglucosazon bildet. Sie geht auf Versuche von *F. Tieemann*^[1] zurück. Mit Rücksicht auf den Mechanismus der