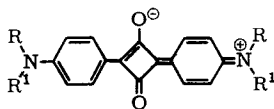


produkten aus Quadratsäure und Pyrrolen die polaren Strukturen (1a) bis (1d) zuschreiben, die als Grenzformeln aufzufassen sind.

Die Verbindungen sind in Alkohol oder Äther sehr wenig löslich, besser in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid.



	R	R ¹	Fp [°C]
(1a)	—CH ₃	—CH ₃	276
(1b)	—(CH ₂) ₂ OH	—(CH ₂) ₂ OH	Zers. > 230
(1c)	—CH ₂ —C ₆ H ₅	—CH ₂ —C ₆ H ₅	274–276 (Zers.)
(1d)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Zers. > 250

Darstellung von (1a)

11,4 g Quadratsäure (100 mMol) und 24,2 g (200 mMol) N,N-Dimethylanilin werden zusammen mit 150 ml n-Butanol und 60 ml Benzol so lange unter Rückfluß erhitzt, bis insgesamt 3,6 ml Wasser azeotrop abdestilliert sind. Das Gemisch wird tiefblau. Nach Abkühlen auf 20 °C wird das Kondensationsprodukt, das in Form kleiner blauer Kristalle ausfällt, abfiltriert und mehrfach mit Petroläther (Siedebereich 35–45 °C) gewaschen. Man erhält 19,2 g (60 %). $\lambda_{\max} = 628, 414, 389, 366, 306, 263 \text{ m}\mu$ (Chloroform).

Analog können die Verbindungen (1b)–(1d) hergestellt werden. (1d) läßt sich aus Äthylenglykol umkristallisieren.

(1b), Hauptabsorptionsbande: 640 m μ (Methanol)

(1c), $\lambda_{\max} = 624, 417, 387, 367, 306, 261 \text{ m}\mu$ (Chloroform)

(1d), Hauptabsorptionsbande: 621 m μ (Methanol).

Eingegangen am 18. Februar 1966 [Z 166]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

[2] Wir danken Frau Dr. Th. Böhm-Göbl und Herrn G. Peitscher für die Aufnahme und Deutung der UV- und IR-Spektren.

Anlagerung von Epoxiden an Δ^2 -Imidazoline

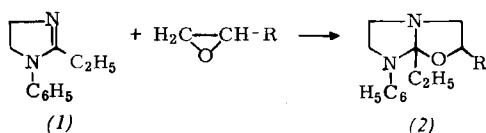
Von Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Epoxide reagieren mit cyclischen Iminoestern unter Bildung von Dioxazabicycloalkanen^[1]. Die Anlagerung von Epoxiden an cyclische Iminothioester verläuft prinzipiell ähnlich, doch führt bei den Δ^2 -Thiazolinen eine Folgereaktion zu 2,5-disubstituierten Δ^2 -Oxazolinen^[2].

Wir untersuchten die Reaktion von Epoxiden mit cyclischen Amidinen und fanden, daß sich aus Epoxiden und N-Phenyl-



R	Reakt.-Temp. [°C]	Dauer [Std.]	(2), Ausb. [%]	(2), Kp [°C]	[Torr]	n_D^{20}
H—	140	7	18	107–108	0,2	1,5615
CH ₃ —	125	6	79	114–115	0,4	1,5519
C ₆ H ₅ —	150	5	92	171–172	0,2	1,5920
C ₆ H ₅ OCH ₂ —	150	6	86	174–176	0,05	1,5800
Allyl-OCH ₂ —	150	5	85	135–136	0,05	1,5428
Lauryl-OCH ₂ —	150	5	66	212–213	0,1	1,5071

Δ^2 -imidazolin (1) in glatter Reaktion 4-Oxa-1,6-diazabicyclo[3.3.0]octane (2) bilden.

Man erhitzt die Komponenten ohne Lösungsmittel auf die in der Tabelle angegebenen Temperaturen und isoliert die gebildeten 4-Oxa-1,6-diazabicyclo[3.3.0]octane durch Destillation.

An Stelle der Epoxide können auch cyclische Carbonate von 1,2-Diolen eingesetzt werden, da sie unter den Reaktionsbedingungen CO₂ abspalten und in Epoxide übergehen.

Die Produkte sind zähflüssige, meist gelbliche Öle, die durch wäßrige Säuren oder wäßriges Alkali leicht verseift werden. Ihre Strukturen wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Abbaureaktionen bewiesen.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [Z 287]

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] R. Feinauer, Angew. Chem. 78, 938 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).

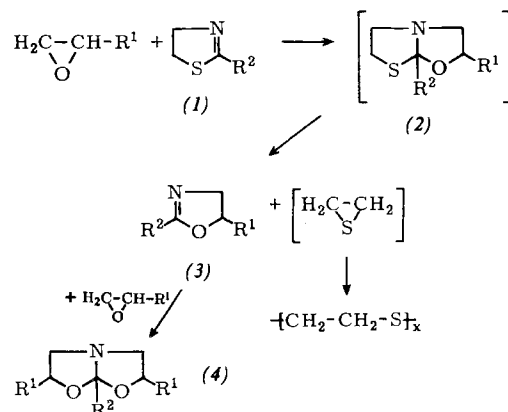
Synthese von Δ^2 -Oxazolinen durch Reaktion von Epoxiden mit Δ^2 -Thiazolinen

Von Dr. R. Feinauer

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

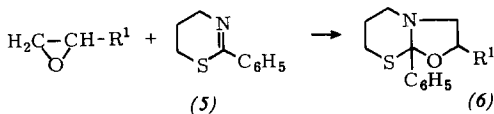
Epoxide lagern sich an Δ^2 -Oxazoline unter Bildung von 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen (4) an^[1]. Bei der Umsetzung von Epoxiden mit Δ^2 -Thiazolinen (1) erhielten wir dagegen 2,5-disubstituierte Δ^2 -Oxazoline (3) und deren Umsetzungsprodukte mit überschüssigem Epoxid. Wir nehmen an, daß sich intermediär die 1:1-Anlagerungsverbindungen (2) bilden, die unter Abspaltung von Äthylensulfid (oder Polyäthylensulfid) in die 2,5-disubstituierten Δ^2 -Oxazoline (3) übergehen. Je nach Reaktionsdauer und Epoxidmenge können diese zu 4,6-Dioxa-1-aza-bicyclo[3.3.0]octanen (4) weiterreagieren.



R ¹	R ²	(3), Fp [°C] Kp [°C/ Torr]	n_D^{20}	Ausb. [%]
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—CH ₃	60		26,2
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—C ₂ H ₅	39–40		29,3
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—C ₃ H ₇	47–48		27
—CH ₂ —O—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₅	75–77		19,8
—CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₃	56–58/0,2	1,4651	21,0 [a]
—CH ₂ —O—CH ₂ —CH=CH ₂	—C ₃ H ₇	57–58/0,05	1,4663	10,4
—CH ₂ —O—C ₁₂ H ₂₅	—CH ₃	154–160/0,15	1,4539	8,8
—C ₆ H ₅	—C ₂ H ₅	77–80/0,07	1,5364	22,9

[a] Hier wurde mit 22,3 % Ausbeute (bezogen auf Epoxid) die Verbindung (4), Kp = 126–127 °C/0,3 Torr, $n_D^{20} = 1,4768$, erhalten.

Dagegen bleibt die Reaktion von 2-Phenyl-4*H*-5,6-dihydro-1,3-thiazin (5) mit Epoxiden – wie die Reaktion des entsprechenden 1,3-Oxazins^[1] – auf der Stufe des 1:1-Adduktes (6) stehen.



(6a), R¹ = –CH₂–O–C₆H₅, Fp = 133–134 °C, Ausb. 25,4%.

(6b), R¹ = –CH₂–O–CH₂–CH=CH₂, Kp = 133–134 °C/0,02 Torr, n_D²⁰ = 1,5786, Ausb. 28,8%.

Die beschriebenen Reaktionen wurden durch Erhitzen der Ausgangskomponenten auf 140 bis 150 °C durchgeführt. Die Produkte konnten durch Destillation der Reaktionsgemische isoliert werden. Die Strukturen der hergestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektren bewiesen.

Eingegangen am 7. Juni 1966 [Z 262]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck; W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).

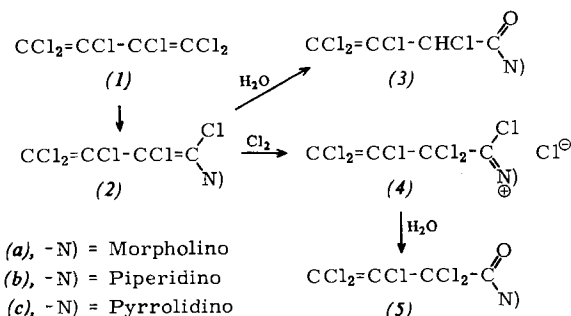
Synthese und Reaktionen von Perchlordinenaminen

Von Dr. P. Hegenberg und Dr. G. Maahs

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus der Klasse der perchlorierten Enamine ist bisher nur das Derivat des Perchloräthylens bekannt^[1]. Perhalogenierte Dienamine sind noch gar nicht beschrieben worden. Ihre Synthese gelang nun durch Substitution des Perchlorbutadiens (1) mit cyclischen, sekundären Aminen. Man mischt die Komponenten ohne Lösungsmittel im Molverhältnis (1): Amin = 1:2 und destilliert. So ließen sich das *N*-Pentachlor-1,3-butadienylmorpholin (2a), 66%, Kp = 110 bis 140 °C/0,7 bis 2 Torr (Zers.), n_D²⁰ = 1,5727, und das *N*-Pentachlor-1,3-butadienylpiperidin (2b), 64%, Kp = 125 bis 129/0,01 Torr (Zers.), n_D²⁰ = 1,5700, isolieren.



Die Verbindung (2a) reagiert leicht mit Wasser unter Bildung von *N*-(2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenoyl)-morpholin (3a) (97%, Fp = 91 bis 93 °C), während (2b) gegen Wasser stabil ist, sich jedoch mit Ameisensäure glatt zum *N*-(2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenoyl)-piperidin (3b) (90%, Fp = 94 bis 96 °C) umsetzen läßt.

Das aus Hexachlorbutadien und Pyrrolidin gebildete Perchlordinamin läßt sich nicht durch Destillation isolieren. Es bildet im Reaktionsgemisch mit Wasser das *N*-(2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenoyl)-pyrrolidin (3c) (76%, Fp = 106 °C).

In inerten Lösungsmitteln (z.B. Perchlorkohlenwasserstoffe, Petroläther) addiert (2a) leicht Chlor unter Bildung des sehr feuchtigkeitsempfindlichen *N*-(Hexachlor-3-butenyliden)-morpholinium-chlorids (4a) [73%, Fp = 81 bis 83 °C (Zers.)]. Bei der Hydrolyse mit Wasser bildet (4a) glatt das *N*-(Pentachlor-3-butenoyl)-morpholin (5a) (92%, Fp = 128 bis 131 °C)^[2]. Die Verbindung (4a) ist der erste Vertreter der Klasse der ungesättigten perhalogenierten Amidchloride.

Eingegangen am 12. Juli 1966 [Z 288]

[1] A. J. Speziale u. R. C. Freemann, J. Amer. chem. Soc. 82, 903 (1960); A. J. Speziale u. L. R. Smith, ibid. 84, 1868 (1962).

[2] Zur Struktur siehe A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).

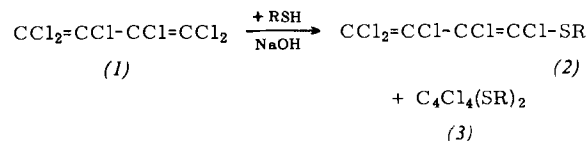
Alkyl-perchlorthadienyl-sulfide und ihre Reaktionen

Von Dr. G. Maahs und Dr. P. Hegenberg

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Für das als reaktionsträge bekannte^[1] Hexachlorbutadien (1), ein Abfallprodukt der großtechnischen Synthese von Chlorkohlenwasserstoffen, eine Verwendung zu finden, ist vielfach versucht worden^[2]. Die Umsetzung mit Alkoxiden ist noch relativ unbefriedigend^[3]. Wir fanden nun, daß sich (1) wesentlich glatter mit Thiolaten substituieren läßt. In siedender äthanolischer Lösung entstehen aus äquimolaren Mengen (1), Thiol und 50-proz. NaOH in hoher Ausbeute die Alkyl-pentachlorbutadienyl-sulfide (2) und daneben Bis-sulfide (3), deren Konstitution nicht eindeutig festgelegt werden konnte.



R		Umsatz von (1) [%]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	n _D ²⁰
–C ₂ H ₅	(2a)	97,5	70	92–93/0,8	1,5835
	(3a)		18	116/0,5	1,5941
–C ₄ H ₉	(2b)	74	76	130/2	1,5640
	(3b)		11	155/1	1,5645
–C ₆ H ₅	(2c)	70	59	125–126/0,3	1,6296
	(3c)		11	190–200/0,4	1,6630
–CH ₂ –CH(OH)–CH ₂ OH	(2d)	78	71	Fp = 87 –88 °C	–
–CH ₂ –CH ₂ OH	(3d)		18		–
–CH ₂ –COOC ₂ H ₅	(2e)	75	58	155/3	1,6004
	(2f)	83	27	135–139/1	1,5624

Die Sulfide (2a) bis (2f) sind im Vergleich zu den entsprechenden *O*-Äthern sehr reaktionsträge. So gelingt es z.B. nicht, in Analogie zur thermisch-katalytischen Zersetzung des Äthyl-pentachlor-1,3-butadienyl-äthers, die zum Perchlorycyclobutenon führt^[4], aus (2a) das Perchlorycyclobutenon zu gewinnen.

