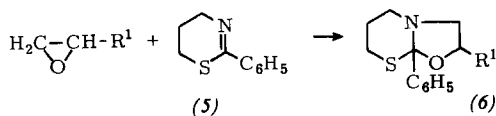


Dagegen bleibt die Reaktion von 2-Phenyl-4*H*-5,6-dihydro-1,3-thiazin (5) mit Epoxiden – wie die Reaktion des entsprechenden 1,3-Oxazins [1] – auf der Stufe des 1:1-Adduktes (6) stehen.



(6a), $\text{R}^1 = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, Fp = 133–134 °C, Ausb. 25,4%.

(6b), $\text{R}^1 = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, Kp = 133–134 °C/0,02 Torr, $n_D^{20} = 1,5786$, 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).

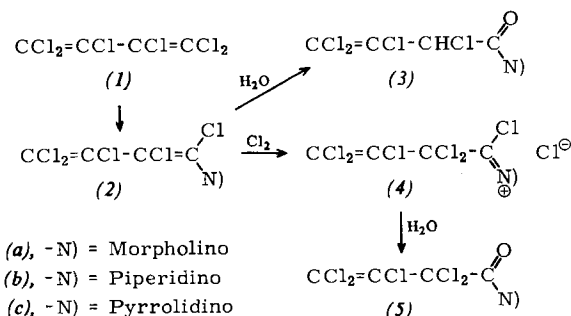
Synthese und Reaktionen von Perchlordinenaminen

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.), $n_D^{20} = 1,5727$, und das *N*-Pentachlor-1,3-butadienylpiperidin (2b), 64%, Kp = 125 bis 129/0,01 Torr (Zers.), $n_D^{20} = 1,5700$, 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).

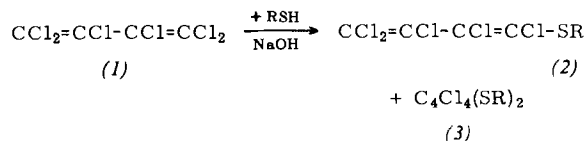
Alkyl-perchlorthbutadienyl-sulfide und ihre Reaktionen

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.

