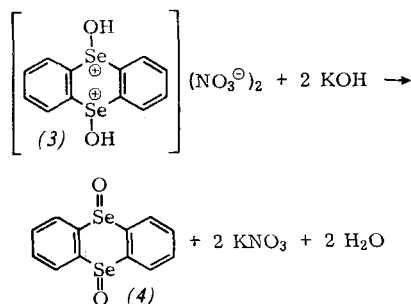
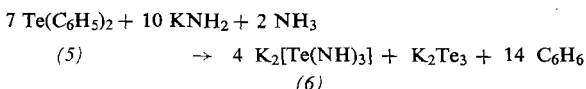


zurückverwandelt wird. Dementsprechend wären (3) und seine Reaktion mit KOH folgendermaßen zu formulieren:



Bei Verwendung von zwei Äquivalenten KNH_2 sinkt die Ausbeute an Selenanthren von 50 auf 30 %. Mit reinem flüssigem NH_3 erfolgt bei Raumtemperatur keine Reaktion.

Die Reaktion zwischen Diphenyltellurid $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (5) und flüssigem NH_3 in Gegenwart von KNH_2 führt dagegen unter vollständiger Ammonolyse zur Bildung von Benzol und Dikaliumtriimidotellurit $\text{K}_2[\text{Te}(\text{NH})_3]$ (6). In diesem Salz hat Te die Oxidationsstufe +4 als Folge einer Valenzdisproportionierung des in (5) vorliegenden Te^{2+} .



Für die Bildung von K_2Te_3 spricht die rote Farbe des Gemisches sowie die gute Löslichkeit in flüssigem NH_3 (K_2Te ist unlöslich).

Diphenyltellurid wird bei -70°C mit zwei Äquivalenten KNH_2 in flüssigem NH_3 versetzt und auf 20°C erwärmt. Hierbei löst es sich unter Rotfärbung. Im Verlauf mehrerer Stunden scheidet sich das Produkt (6) in Form farbloser Kristalle ab. Es wird abfiltriert, mehrmals mit flüssigem NH_3 gewaschen und durch Überleiten von wasserfreiem N_2 von anhaftendem NH_3 befreit. Die unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß zur Analyse abgefüllte Substanz muß mit Benzol benetzt werden, bevor man sie hydrolysiert, da sie andernfalls heftig explodiert. Die Hydrolyse liefert unter Luftausschluß nach Zusatz von Essigsäure $\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als schleimigen Niederschlag, der beim Erwärmen in kristallines TeO_2 übergeht. Bei der Reaktion von (6) mit überschüssigem NH_4NO_3 in

NH_4NO_3 stehen mit der Formel (6) des Kalium-triimidotellurits im Einklang. Die Verbindung leitet sich formal vom K_2TeO_3 durch Substitution der O-Atome durch NH ab.

Für den Ablauf der Ammonolyse der Diphenylverbindungen des S, Se und Te ist die Elektronegativität des mit C verbundenen Elementes entscheidend. Ist sie geringer als die des Phenyl-C-Atoms, so verläuft die Ammonolyse unter Bildung von Benzol und einer N-Verbindung des betreffenden Elementes (vgl. die Ammonolyse der Phenylverbindungen des Phosphors^[4] sowie des Arsens, Antimons und Wismuts^[5]).

Eingegangen am 24. August und 14. September 1967 [Z 619]

[*] Prof. Dr. O. Schmitz-Du Mont und Dr. B. Ross
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] F. E. Williams u. E. G. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 53, 352 (1931).

[2] Siehe z.B. O. Schmitz-Du Mont u. F. Raabe, Z. anorg. allg. Chem. 277, 300 (1954).

[3] F. Kraft u. A. Kaschau, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 443 (1896).

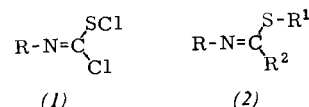
[4] O. Schmitz-Du Mont, B. Ross u. H. Klieber, Angew. Chem. 79, 869 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 875 (1967).

[5] O. Schmitz-Du Mont u. B. Ross, Z. anorg. allg. Chem. 349, 328 (1967).

S-Amino-isothioharnstoffe durch nucleophile Substitution an S-Chlor-isothiocarbamoylchloriden^[1]

Von G. Ottmann und H. Hooks, jr. [*]

N-Alkyl- und N-Aryl-S-chlor-isothiocarbamoylchloride (1) lassen sich durch Chlorierung der Isothiocyanate bequem darstellen^[2]. Wir fanden, daß sich diese Verbindungen außerordentlich leicht mit primären und sekundären, aliphatischen und aromatischen Aminen zu den S-Amino-isothioharnstoffen (2)^[3] umsetzen lassen. Diese entstehen in zufriedenstellender Reinheit, wenn man die Reaktion unterhalb 0°C und bei Feuchtigkeitsschluß durchführt.

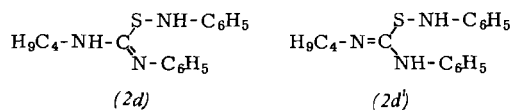


	R	R ¹	R ²		Ausb. (%)	$\delta\text{-}^1\text{H}$ (relat. Intensität) $\alpha\text{-CH}_2$ in $\text{C}_4\text{H}_9\text{-N}$ (ppm)			λ_{max} (m μ)
						R ¹	R ²	R	
(2a)	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	Fp = $150\text{--}150,5^\circ\text{C}$	71				257
(2b)	C_6H_5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	nicht destillierbares Öl	83	2,70 (1)	3,35 (1)		249
(2c)	C_6H_5	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	nicht destillierbares Öl	88	2,38 (1)	3,39 (1)		244
(2d)	C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	Fp = $149,5\text{--}150,5^\circ\text{C}$	84		3,33		240
(2e)	C_4H_9	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$	nicht destillierbares Öl	89	3,20 (1)		3,46 (2)	
(2f)	C_4H_9	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}$	Kp = $138\text{--}139^\circ\text{C}/$ $0,14 \text{ Torr}$	71	2,91 (2)	3,29 (2)	3,49 (1)	

flüssigem NH_3 wird ein hochexplosiver gelber Bodenkörper erhalten. Nach Auswaschen mit flüssigem NH_3 und Überleiten von wasserfreiem N_2 bei -70°C zum Vertreiben des anhaftenden NH_3 besitzt er die Zusammensetzung des reinen Tellur(iv)-nitrids, Te_3N_4 . Infolge seiner Explosivität konnte das Produkt nicht zur Analyse abgewogen werden. Vielmehr wurde die gesamte Substanzmenge im feuchten N_2 -Strom hydrolysiert (Absorption des entweichenden NH_3 in 2-proz. Borsäure, anschließendes Austreiben des restlichen NH_3 durch Erhitzen des Hydrolyseproduktes mit Wasser zum Sieden, titrimetrische Bestimmung des NH_3). Der Hydrolysenrückstand ist TeO_2 ; Wägungsform: elementares Te. Da die Substanz nur Te und N enthielt (H konnte wegen des exakten Verhältnisses $\text{Te:N} = 3:4$ und der nachgewiesenen Oxidationsstufe +4 des Te ausgeschlossen werden), ergab sich aus der gefundenen Te- und N-Menge eindeutig die Zusammensetzung: Te_3N_4 . Analyse, Hydrolyse und Reaktion mit

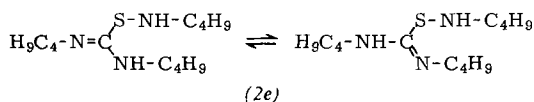
Die Stabilität der Verbindungen (2) hängt von den Substituenten ab: Phenylgruppen stabilisieren, während Alkylaminogruppen die Struktur schwächen. So ist (2a) oberhalb des Schmelzpunktes noch stabil, während (2b) sich schon bei 25°C langsam in einen dunklen Teer verwandelt. Beim Erhitzen von (2c) entsteht unter anderem durch Abspaltung von Dibutylamin 2-Dibutylaminobenzthiazol.

Die Strukturen der Verbindungen (2) sind durch Synthese, Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und NMR-Spektroskopie gesichert. Die bei Reaktionen von (1) mit primären Aminen möglicherweise zu erwartende Verlagerung der C=N-Doppelbindung wurde bei der Umsetzung

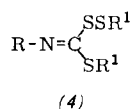


von (1d), R = C₄H₉, mit Anilin NMR-spektroskopisch nachgewiesen: es entsteht (2d) und nicht (2d'). Dagegen blieb bei der Reaktion von (1b), R = C₆H₅, mit Butylamin die ursprüngliche Struktur erhalten.

Das NMR-Spektrum des *N,N*¹,*N*²-Tributyl-*S*-amino-isothioharnstoffs (2e) weist zwei Triplets im Intensitätsverhältnis von 2:1 auf, die zwei äquivalente und eine nicht äquivalente Gruppierung CH₂N_{Butyl} repräsentieren. Das Triplett der relativen Intensität 2, dessen chemische Verschiebung zwischen denen von -CH₂NH und -CH₂N= liegt, deutet auf eine Delokalisierung der Doppelbindung der Butyliminogruppe und des Wasserstoffatoms der Butylaminogruppe in (2e) hin.



Im Gegensatz zu den Reaktionen mit Aminen führten die Umsetzungen von (1) mit Natriumthiolaten nicht zu stabilen Produkten. An Stelle der erwarteten Verbindungen (4) wurden die entsprechenden Isothiocyanate und Diaryldisulfide



neben anderen schwefelhaltigen Produkten erhalten. Auch bei der Reaktion von (1) mit Natrium-*O,O*-diäthylthiophosphat entstehen Isothiocyanate.

Synthesebeispiele:

a) Zu einer gerührten Lösung von 74,4 g Anilin in 300 ml Äther werden 42 g *N*-Phenyl-*S*-chlor-isothiocarbamoylchlorid in 100 ml Äther bei 0 °C getropft. Das Gemisch wird über Nacht bei 25 °C gerührt und dann filtriert. Der Filterkuchen

[1] Chlorierung von Isothiocyanaten, 7. Mitteilung. — 6. Mitteilung: G. Ottmann u. H. Hooks, jr., Angew. Chem. 79, 470 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 455 (1967).

[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).

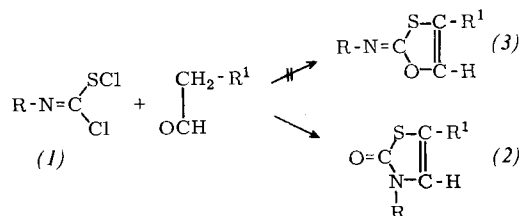
[3] K. Ley u. U. Eholzer, Angew. Chem. 78, 672 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 674 (1966).

5-Alkyl-1,3-thiazolin-2-one durch Reaktion von *S*-Chlor-isothiocarbamoylchloriden mit Aldehyden oder Vinyläthern ^[1]

Von G. Ottmann, H. Hoberecht und H. Hooks, jr. ^[*]

Die Chlorierungsprodukte der Isothiocyanate, *S*-Chlor-isothiocarbamoylchloride (1), reagieren mit aliphatischen und cycloaliphatischen Ketonen unter Bildung von 2-Imino-1,3-oxathiolen oder 4-Alkyl- und 4,5-Dialkyl-1,3-thiazolin-2-onen ^[2]. Thiazolin-2-one (2), die an C-5 monosubstituiert oder an C-4 und C-5 unsubstituiert sind, lassen sich durch diese Reaktion nicht herstellen und sind auch auf andere Weise nicht erhalten worden.

Wir haben solche Verbindungen (2) jetzt durch Reaktion der *N*-Alkyl- oder *N*-Aryl-*S*-chlor-isothiocarbamoylchloride mit aliphatischen primären Aldehyden oder mit Vinylalkyläthern dargestellt. Die isomeren Imino-oxathiole (3) wurden nicht erhalten.



	R	R ¹	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	n _D ²⁵	Ausb. (%)	δ- ¹ H in ppm (Multiplizität; J in Hz)			
							δ(=CH—)	δ(CH ₃) oder δ(CH ₂ R ¹)	δ(C ₆ H ₅)	δ(CH ₂ N)
(2a)	C ₆ H ₅	H	70–71	—	—	25 [a] 81 [b]	6,20 (2; 5,5) 6,80 (2; 5,5)	—	7,41 (1)	—
(2b)	C ₆ H ₅	CH ₃	83,5–84,5	—	—	87	6,48 (4; 1,4)	2,14 (2; 1,4)	7,46 (1)	—
(2c)	C ₆ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	—	—	—	69	6,50 (3; 1,3)	2,50 (3; breit)	7,40 (1)	—
(2d)	n-C ₄ H ₉	CH ₃	—	94/0,4	1,5089	26 [c]	6,36 (4; 1,4)	2,13 (2; 1,4)	—	3,65 (3; 6,4)
(2e)	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁	—	140/0,2	1,5016	27 [c]	6,32 (3; 1,3)	2,47 (3; 6,6)	—	3,64 (3; 6,6)

[a] Aus (1) und Acetaldehyd.

[b] Aus (1) und Vinyläthyläther.

[c] Die 3-Alkylthiazolinone wurden nur durch gaschromatographische Trennung rein erhalten (Säule: 30 % SE30 an Chromosorb W, 60–80 mesh). Fraktionierende Destillation über eine 1-m-Drehbandkolonne gab nur zu 80 bis 85 % reine Produkte.

wird mit kaltem Wasser extrahiert, der wasserunlösliche Anteil getrocknet und zunächst aus Toluol, dann aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: 46 g des reinen *S*-Anilino-*N,N'*-diphenylisothioharnstoffs.

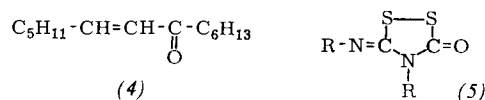
b) Das aus 37,2 g *N*-Butyl-*S*-chlor-isothiocarbamoylchlorid und 113 g Butylamin bei –10 °C erhaltene Gemisch wird nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Das durch Extraktion des Rückstandes mit 1200 ml Pentan gewonnene Rohprodukt wird in 6 Anteilen im Hochvakuum destilliert. Neben 10 g eines harzartigen Rückstandes erhält man 52 g *S*-Dibutylamino-*N*-butyl-*N'*-dibutyl-isothioharnstoff als gelbe, ölige Flüssigkeit.

Eingegangen am 21. März und 11. September 1967 [Z 620a]

[*] Dr. G. Ottmann ^[**] und H. Hooks jr.
Olin Mathieson Chemical Corporation Research Center
275 Winchester Avenue
New Haven, Connecticut 06504 (USA)

[**] Neue Anschrift:
Dr. Kurt Herberts u. Co.
56 Wuppertal-Barmen
Christbusch 25

Als Nebenprodukte entstanden Isothiocyanate, Kondensationsprodukte der Aldehyde, z. B. (4) aus Heptaldehyd, sowie Addukte, die mit Wasser 3-Imino-1,2,4-dithiazolidin-5-one (5) ^[3] ergeben.



An C-4 und C-5 unsubstituierte Thiazolin-2-one (2), R¹ = H, lassen sich bequem und mit hoher Ausbeute aus *S*-Chlor-isothiocarbamoylchloriden und Vinyläthyläther darstellen ^[4]. Die Reaktion ist der zwischen (1) und Acetaldehyd überlegen. So geben (1), R = C₆H₅, und Vinyläthyläther unterhalb 0 °C das nur in der Kälte oder in Lösung stabile *S*-(2-Äthoxy-2-chloräthyl)-*N*-phenyl-isothiocarbamoylchlorid (6a). Bei Raumtemperatur entsteht daraus unter C₂H₅Cl- und HCl-Abspaltung 3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-on (2a) mit 81 % Ausbeute. Die Umwandlung (6) → (2) wird auch durch Behandlung mit Wasser erreicht ^[5].

Die Struktur der Verbindungen (2) ist durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und (in einigen Fällen) Massenspektren ge-