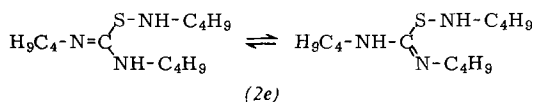
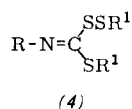


von (1d), R = C₄H₉, mit Anilin NMR-spektroskopisch nachgewiesen: es entsteht (2d) und nicht (2d'). Dagegen blieb bei der Reaktion von (1b), R = C₆H₅, mit Butylamin die ursprüngliche Struktur erhalten.

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).

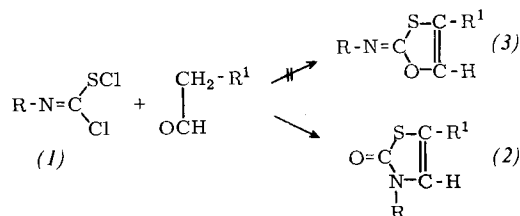
[3] K. Ley u. U. Eholzer, Angew. Chem. 78, 672 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 674 (1966).

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.

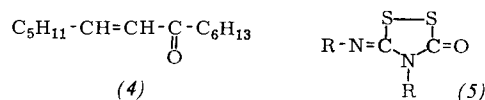
b) Das aus 37,2 g *N*-Butyl-*S*-chlor-isothiocarbamoylchlorid und 113 g Butylamin bei –10 °C erhaltene Gemisch wird nach Filtration vom Lösungsmittel befreit. Das durch Extraktion des Rückstandes mit 1200 ml Pentan gewonnene Rohprodukt wird in 6 Anteilen im Hochvakuum destilliert. Neben 10 g eines harzartigen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

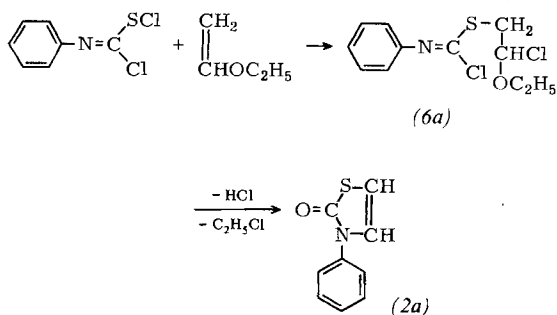
[**] Neue Anschrift:
Dr. Kurt Herberts u. Co.
56 Wuppertal-Barmen
Christbusch 25

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-



sichert. Die Massenspektren von (2a), (2b) und (2c) sind sehr ähnlich. In allen Fällen entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH})^+$ bei $m/e = 104$ als Hauptfragment. Außerdem wurden $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCHCHS})^+$, $m/e = 149$, im Falle von (2a) und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{S})^+$, $m/e = 163$, im Falle von (2b) als weitere Hauptfragmente beobachtet. Die ^1H -NMR-Spektren von (2) entsprechen den für die 4-Alkyl- und 4,5-Dialkyl-1,3-thiazolin-2-one gefundenen chemischen Verschiebungen^[2].

5-Pentyl-3-phenyl-1,3-thiazolin-2-on

N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamoylchlorid (103 g) wird bei 20–25 °C unter Rühren zu einer Lösung von 72 g n-Heptaldehyd in 250 ml wasserfreiem Äther getropft. Nach mehrstündigem Stehen bei 10 °C wird das Gemisch filtriert, und niedrig siedende Anteile werden abdestilliert. Der Rückstand wird kalt in 150 ml Pentan gelöst und einige Stunden bei –20 bis –25 °C aufbewahrt, wobei sich 85 g (69 %) des 5-Pentyl-3-phenyl-1,3-thiazolin-2-ons, Fp = 40–41 °C, als weiße Nadeln (aus Methanol) abscheiden.

3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-on

N-Phenyl-S-chlor-isothiocarbamoylchlorid (206 g) wird bei 0–5 °C langsam zu 79 g Vinyläthyläther in 150 ml CCl_4 getropft. Die klare Lösung wird im Vakuum eingengt. Der ölige Rückstand geht unter Selbsterwärmung und Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und HCl in ein festes Produkt über, das vom anhaftenden Öl befreit und aus Heptan umkristallisiert wird. Ausbeute: 143 g 3-Phenyl-1,3-thiazolin-2-on. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man das rohe Reaktionsgemisch (CCl_4 -Lösung) mit Wasser behandelt (Rühren, Eisbad).

Eingegangen am 11. September 1967 [Z 620b]

[*] Dr. G. Ottmann [**], H. Hoberecht 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

[1] Chlorierung von Isothiocyanaten, 9. Mitteilung. — 8. Mitteilung [2].

[2] G. Ottmann, G. D. Vickers u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem., im Druck.

[3] C. K. Bradsher, F. C. Brown, E. F. Sinclair u. S. T. Webster, J. Amer. chem. Soc. 80, 414 (1958).

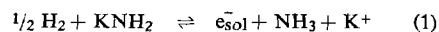
[4] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 78, 210 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 250 (1966).

[5] Verbindungen (2) bilden wie die 4-Alkyl- und 4,5-Dialkyl-1,3-thiazolin-2-one [2] keine Hydrochloride.

Druckabhängigkeit des Gleichgewichtes zwischen Wasserstoff und solvatisierten Elektronen in Kaliumamid-Ammoniak-Lösungen. — Raumbedarf der solvatisierten Elektronen

Von U. Schindewolf, R. Vogelsang und K. W. Böldeker[*]

Alkaliamide bilden in flüssigem Ammoniak mit Wasserstoff in reversibler Reaktion solvatisierte Elektronen^[1], die durch ihre starke IR-Absorption oder durch ihr ESR-Spektrum nachgewiesen werden können.



Die gemessene Gleichgewichtskonstante $K = 2 \times 10^{-5}$ (25 °C) und die aus ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmte Reaktionsenthalpie $\Delta H = 16$ kcal/mol stimmen recht gut mit den aus thermodynamischen Größen berechneten Werten überein.

Bei Kenntnis der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann nach

$$d \ln K / dp = - \Delta V / RT \quad (2)$$

die mit dem Reaktionsablauf verbundene Volumenänderung ΔV berechnet werden, aus der sich in Verbindung mit dem Molvolumen der übrigen an der Reaktion beteiligten Stoffe der Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in Ammoniak abschätzen läßt. Diese Größe, die für die Theorie der solvatisierten Elektronen von Bedeutung ist^[2], konnte bisher experimentell nicht bestimmt werden. Die veröffentlichten Dichtemessungen an Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen geben nur Auskunft über den Raumbedarf der spinkompensierten Elektronenpaare e_2^- , die in Lösungen mittlerer Konzentration, für die Dichtemessungen noch genau ausgewertet werden können, bevorzugt vorliegen ($\text{Ve}_2^- = 65$ bis 93 ml/mol bei –33 °C^[2, 3]).

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktion wurde eine 0,23 M Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak in einem Autoklaven bei Raumtemperatur mit Wasserstoff (100 atm) gesättigt. Die Lösung wurde dann über eine Hochdruckkapillare in eine mit Saphirfenstern versehene Hochdruckkuvette (Fensterabstand $0,4 \pm 0,01$ cm) übergeführt, in der der Druck bis 2000 atm und die Temperatur bis 150 °C gesteigert werden konnten. Die Kuvette befand sich im Strahlengang eines Spektralphotometers, mit dem das Absorptionsspektrum der Lösung zwischen 1,0 und 2,3 μ gemessen wurde. Zum Vergleich wurde das Spektrum der gleichen Lösung nach Abpumpen des Wasserstoffs unter gleichen Bedingungen gemessen. — Parallel dazu wurde die Spinkonzentration der Lösungen bis 500 atm und 50 °C mit einem ESR-Spektrometer untersucht. Die Lösungen befanden sich in einer in den Resonator des Spektrometers eingepaßten Quarz-Hochdruckkapillare, die über die von Eucken und Suhrmann^[4] beschriebene Dichtung an einen Druckgenerator angeschlossen war.

Aus der Differenz der optischen Spektren der mit Wasserstoff gesättigten und der wasserstoff-freien Lösung ergibt sich das

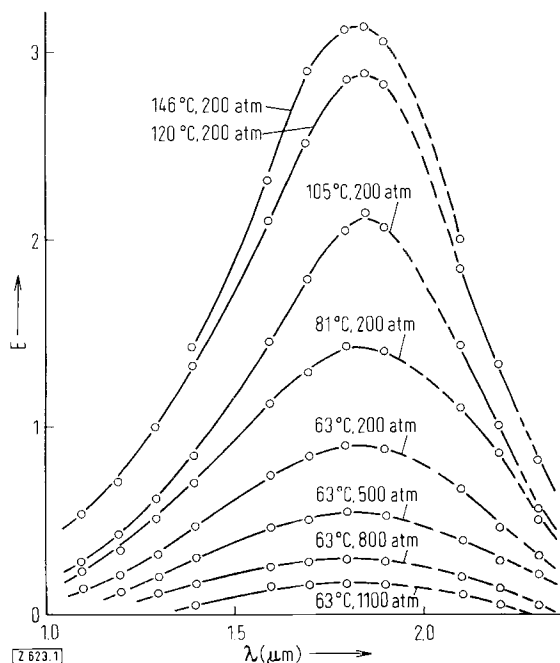


Abb. 1. Absorptionsspektrum der solvatisierten Elektronen in einer bei 23 °C mit 100 atm H_2 gesättigten 0,23 M KNH_2 - NH_3 -Lösung bei 63 °C in Abhängigkeit vom Druck und bei 200 atm in Abhängigkeit von der Temperatur.