

3976 (1966); R. G. Pews, J. Amer. chem. Soc. 89, 5605 (1967); bei thermischen Umlagerungen s. E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967); J. K. Crandall u. R. J. Watkins, Tetrahedron Letters 1967, 1717.

[5] Das unsubstituierte *exo*-Epoxid lagert sich schon unter den Bedingungen der Darstellung um: J. Meinwald, S. Labana u. M. Chadha, J. Amer. chem. Soc. 85, 582 (1963); M. Rey u. A. Dreiding, Helv. chim. Acta 48, 1985 (1965); J. E. Franz, M. Dietrich u. A. Henshall, Chem. and Ind. 1966, 1177.

[6] Photolyseverlauf und Ausbeute an (5) werden entscheidend von der Reinheit des Substrats und des Lösungsmittels bestimmt.

[7] Für den Anisotropieeffekt des Epoxidsauerstoffs siehe u. a. K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida u. T. Tsuji, Tetrahedron Letters 1966, 2921.

[8] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, Francisco 1962, S. 36.

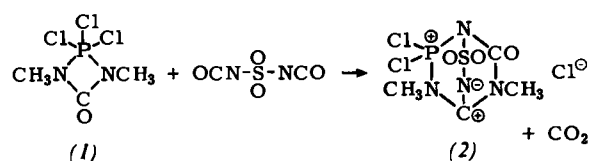
[9] H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

[10] M. Klaus, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1966.

Synthese eines 6-Thia-2-phosphonia-1,3,5,8-tetraazabicyclo[2.2.2]oct-4(5)-enchlorid-Derivats^[1]

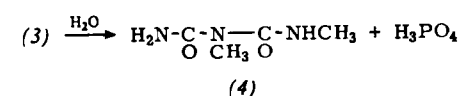
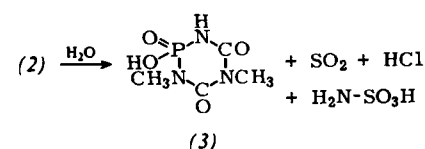
Von H. P. Latscha und W. Klein^[*]

Bei Untersuchungen über Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten synthetisierten wir aus 1,1,1-Trichlor-2,4-dimethyl-1,2,4-phospha(v)-diazetidin-3-on (1) und Sulfuryldiisocyanat die Verbindung 2,2-Dichlor-3,8-dimethyl-6,6,7-trioxo-6-thia-2-phosphonia-1,3,5,8-tetraazabicyclo[2.2.2]oct-4(5)-enchlorid (2).



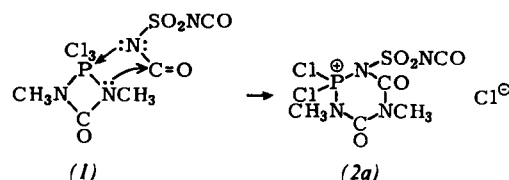
Die Verbindung ist farblos, extrem wasserempfindlich und zersetzt sich ab 132°C unter Gasentwicklung. In kaltem Nitromethan ist sie löslich; durch Zugabe von wasserfreiem Benzol läßt sie sich in schönen Kristallen abscheiden. Das ³¹P-NMR-Spektrum in Nitromethan enthält ein Signal bei -44,5 ppm (85-proz. wäßrige H₃PO₄ als externer Standard). Das ¹H-NMR-Spektrum besteht aus einem Singulett (δ = 3,81 ppm) und einem Dublett (δ = 3,56 ppm) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1, die sich zwei nichtäquivalenten Methylgruppen zuordnen lassen. Die Aufspaltung des Dubletts (J_{PH} = 11,1 ± 0,2 Hz) wird durch die Kopplung der Protonen einer Methylgruppe mit dem Phosphorkern hervorgerufen.

Mit Wasser zersetzt sich (2) in 1-Hydroxy-2,4-dimethylperhydro-1,2,4,6-phospha(v)-triazin-1,3,5-trion (3) sowie 1,3-Dimethylbiuret (4), die durch ihre Massenzahlen charakterisiert wurden. Bei der Bildung von (2) lassen sich zwei unter-



schiedliche Reaktionsweisen des Isocyanatmoleküls beobachten: eine Isocyanatgruppe des Sulfuryldiisocyanats reagiert mit (1) zu dem nicht isolierbaren (2a). Frühere Ver-

suche haben gezeigt, daß sich die Isocyanatgruppe zwischen P und N einschleibt^[3,4].



Die Bildung eines Phosphoniumsalzes wird durch den negativen Wert der chemischen Verschiebung des Phosphorkerns angezeigt^[3,5].

Die zweite Isocyanatgruppe des Sulfuryldiisocyanats reagiert mit der Carbonylgruppe von (1) unter Abspaltung von CO₂.

Darstellung von (2)

Versetzt man eine Lösung von 22,5 g (0,1 mol) (1)^[6] in wasserfreiem Benzol unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 g (0,1 mol) Sulfuryldiisocyanat in Benzol, so beobachtet man nach kurzer Zeit unter lebhafter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion. Nach etwa 2 Std. Rühren bei Zimmertemperatur bildet sich ein kristalliner weißer Niederschlag von (2) in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan/Benzol läßt sich die Substanz rein erhalten.

Eingegangen am 17. Januar 1969 [Z 949]

[*] Doz. Dr. H. P. Latscha und stud. chem. W. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten, VII. Mitteilung. — VI. Mitteilung: [2].

[2] P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem. 346, 166 (1966).

[4] P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[5] H. P. Latscha, Z. Naturforsch. 23b, 139 (1968).

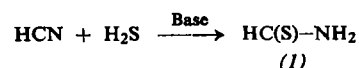
[6] H. Ulrich u. A. A. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[7] R. Appel u. H. Gerber, Chem. Ber. 91, 1200 (1958).

Neue Thioformamid-Synthese

Von R. Tull und L. M. Weinstock^[*]

Wir konnten Thioformamid (1) aus Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff gewinnen. Dieses nützliche Zwischenprodukt für die Synthese von Thiazolen wurde früher aus Formamid und Phosphorpentasulfid^[1,2] sowie durch Behandlung von Dithioameisensäure mit Ammoniak^[3] dargestellt, beides Methoden, die ohne wirtschaftliche Bedeutung blieben. Viele höhere Homologe des Thioformamids lassen sich aus den Nitrilen und Schwefelwasserstoff synthetisieren^[2,4]; frühere Versuche, Cyanwasserstoff, das Anfangsglied der Reihe, in der Gasphase oder in wäßriger Lösung entsprechend umzusetzen, schlugen aber fehl^[5,6].



Unter Verwendung von Ammoniak oder tert. Aminen als Katalysator erhielten wir Thioformamid aus HCN und H₂S in 50- bis 70-proz. Ausbeute. Mit starken Basen wie Natriummethanolat bildete sich — wohl wegen der schnelleren Polymerisation des Cyanwasserstoffs — kein Thioformamid. Die Komponenten können in nichtwäßrigen protonischen oder aprotischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder 50°C unter 13–17 atm H₂S-Druck umgesetzt werden. Es ist nicht nötig, das Thioformamid vor der Synthese von Thiazolen zu isolieren.

Beispielsweise werden 4,0 ml (0,1 mol) HCN bei 5–10 °C in 30 ml Benzol gelöst. Man setzt 0,7 ml (0,005 mol) Triäthylamin zu, sättigt die Lösung mit H₂S in einer Bombe, 13–17 atm, und schüttelt 16 Std. bei 20 °C. Der Thioformamidgehalt der Lösung wurde nach Entfernung des Benzols UV-spektroskopisch bestimmt [λ_{max} (CH₃OH) = 263 nm (ϵ = 12500)]. Wir erhielten beim obigen Beispiel 50% Ausbeute; mit 0,1 mol Triäthylamin steigt sie auf 70%.

Beim einstündigen Rückflußkochen der benzolischen Lösung mit 10 ml (0,12 mol) Chloraceton (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch teilweises Verdampfen im Vakuum) entsteht 4-Methylthiazol in 53-proz. Ausbeute.

Thioformamid kann bei der Reaktion von 0,1 mol Cyanwasserstoff und überschüssigem Schwefelwasserstoff in Gegenwart von 0,1 mol Ammoniak in Methanol mit 40% Ausbeute isoliert und mit 85% Ausbeute in 4-Methylthiazol überführt werden.

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 951]

[*] Dr. R. Tull und Dr. L. M. Weinstock
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories
Rahway, N.J. 07065 (USA)

[1] R. Willstätter u. T. Wirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1908 (1909).

[2] Zusammenfassung: E. E. Reid: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur. Chemical Publishing Co., New York 1962, Bd. 4, S. 45.

[3] A. R. Todd, F. Bergel, Karimullah u. R. Keller, J. chem. Soc. (London) 1937, 361.

[4] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, 4. Aufl., Bd. VIII, S. 477.

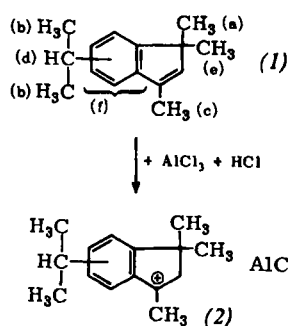
[5] O. Wallach, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 902 (1874); G. Helling, ibid. 36, 3546 (1903).

[6] Aus KCN und H₂S entsteht in wäßriger Lösung 5-Aminothiazol-2-thiocarbonsäureamid [5] (Chrysean). Wir konnten den Strukturvorschlag NMR-spektroskopisch bestätigen.

1,1,3-Trimethylisopropylindenium-tetrachloroaluminat

Von M. Strohmeyer, K. H. Hiller und K. Witte[*]

Bei der Propylierung eines technischen Aromatengemisches in Gegenwart von AlCl₃/HCl erhielten wir 1,1,3-Trimethylisopropylinden (1)^[1], das mit AlCl₃ und HCl 1,1,3-Trimethylisopropylindenium-tetrachloroaluminat (2) bildet.



Die Konstitutionsbestimmung von (1) und (2) stützt sich im wesentlichen auf das NMR-Spektrum, nach welchem aber die Stellung der Isopropylgruppe nicht festgelegt werden kann [(1): δ = 1,60 (H_a), S; 1,60 (H_b), D (J_{bd} = 7 Hz); 2,35 (H_c), D (J_{ce} = 1,4 Hz); 3,25 (H_d), Sept.; 6,22 (H_e), Q; 7,42 ppm (H_f), S; (2): δ = 2,10 (H_a), S; 1,97 (H_b), D; 3,96 (H_c), S; \approx 3,8 (H_d), M; 4,42 (H_e), S; 8,42 (H_f), M; 9,13 ppm (H_i), D (J_{vic} = 9 Hz), TMS als externer Standard]. Bei der Chromsäureoxidation von (1) erhält man jedoch u.a. Terephthalsäure^[2], was voraussetzt, daß (1) in *p*-Stellung (d.h. an C-5 oder C-6) substituiert ist.

Die Umsetzung von Inden mit AlCl₃ und HCl führt nicht zu einem definierten Komplex, sondern nur zu Polymeren. Dies wird – unter der Annahme, daß die Isopropylgruppe in (2)

die 6-Stellung einnimmt – vor allem darauf zurückgeführt, daß die positive Ladung in den beiden wichtigsten Grenzformen an tertiären C-Atomen lokalisiert ist, während ein Indeniumion an den entsprechenden Stellen sekundäre C-Atome aufweist. Darüberhinaus können die Substituenten positive Ladungsanteile übernehmen.

Der Komplex (2) ist äußerst beständig und zeigt interessante Eigenschaften als Friedel-Crafts-Katalysator. Wir haben die Umalkylierung und die Isopropylierung in Gegenwart von AlCl₃/HCl sowie von (2) bei 25 °C untersucht. Für die Umalkylierung wurde 99-proz. 1,2,4-Triisopropylbenzol verwendet, das mit Benzol (Molverhältnis 1:2) hauptsächlich zu Cumol, *m*- und *p*-Diisopropylbenzol sowie 1,3,5-Triisopropylbenzol disproportioniert. Die Konzentration an freiem und in (2) enthaltenem AlCl₃ betrug 0,75%. Der Komplex (2) zeigte im Gegensatz zu AlCl₃/HCl, die das 1,2,4-Triisopropylbenzol schon nach einer Stunde zum Verschwinden brachten, praktisch keine Umalkylierungseigenschaften.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Isopropylierung.

	1	2		3	4
Aromat	Toluol 325 g	Toluol 325 g		Cumol 239 g	Cumol 239 g
Katalysator	AlCl ₃	(2)		AlCl ₃	(2)
[a]	2,4 g	6,6 g		1,8 g	4,85 g
Propen (l/h)	14	14		11	11
n [b]	0,28	0,27		1,28	1,26

Zusammensetzung des Propylierungsgemisches (%)

Propen	0,52	0,59	Propen	0,41	0,57
?	0,08	0,11	2-Methyl-	—	0,20
			pentan		
Toluol	65,99	67,63	Benzol	1,02	—
	0,72	0,68	Cumol	64,92	73,12
	10,94	4,82		14,78	5,58
	10,50	7,75		14,02	9,18
	5,10	10,69		0,24	2,82
	Spur	0,79		4,66	2,43
	3,81	2,47		0,25	3,39
	1,34	2,24		—	2,71
	0,97	0,70			
?	—	0,22			
	—	0,75			
	—	0,56			

Isomerenverteilung %

der Cymolfraction			der Diisopropylbenzolfraction		
<i>o</i> -	19,22	45,96	<i>o</i> -	0,82	16,04
<i>m</i> -	41,22	20,72	<i>m</i> -	50,89	31,74
<i>p</i> -	39,56	33,32	<i>p</i> -	48,27	52,21
<i>p/m</i>	0,96	1,61	<i>p/m</i>	0,95	1,64

[a] Das entspricht 0,75% AlCl₃, bezogen auf den Aromaten.

[b] n = Propylierungsgrad = Isopropylgruppen/Benzolkerne.