

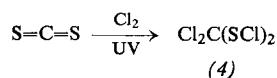
Für vernetzte redispersierbare Polyurethan-Ionomer-Suspensionen zeichnen sich Anwendungsmöglichkeiten bei der Herstellung mikroporöser Flächengebilde (Syntheseleider) ab.

Bei den in diesem Aufsatz zitierten eigenen Arbeiten wurden wir von einer Reihe Kollegen der Anwendungstechnischen Abteilung, der Analytik, der Ingenieurabteilung sowie der Technika unterstützt. Besonderen An-

teil haben Herr Dr. M. Hoffmann (Polymer-Analytik) sowie Herr Dr. Erwin Müller, unter dessen Leitung die Entwicklung stand. Ihnen allen sei an dieser Stelle gedankt. Unser besonderer Dank gilt dem früheren Leiter des Wissenschaftlichen Hauptlaboratoriums, Herrn Prof. Dr. O. Bayer, der 1962 den Anstoß zu diesen Arbeiten gab und sie durch zahlreiche Diskussionen förderte.

Eingegangen am 23. September 1969 [A 737]

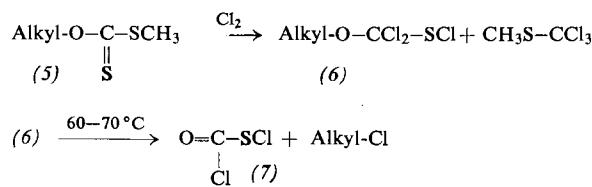
indessen auf diesem Wege in Gegenwart von UV-Licht als eine nur in der Kälte zu isolierende Verbindung mit dem extrapolierten Kochpunkt von 183 °C gefasst worden [6]:



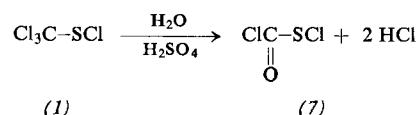
2. Synthesen

2.1. Synthesen von Chlorcarbonylsulfenylchlorid

Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) ($K_p = 98^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.5165$) ist erstmals durch Thermolyse von Alkoxydichlormethansulfenylchloriden (6) bei 60–70 °C erhalten worden [7]. Da die benötigten Ausgangsverbindungen nur aus Dithiokohlensäurealkyl-S-methylester (5) zugänglich sind [8], hat dieser Syntheseweg nur geringen präparativen Wert.

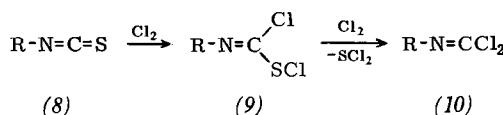


Nach einem einfachen und glatt verlaufenden Verfahren steht Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) nun auch in technischem Maßstabe zur Verfügung. Hierzu benötigt man Trichlormethansulfenylchlorid (1), das der partiellen schwefelsauren Hydrolyse unterworfen wird [9]. Man verwendet konzentrierte Schwefelsäure mit der für die Hydrolyse notwendigen Wassermenge und erhitzt die Komponenten auf 45–50 °C. Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) scheidet sich als mit Schwefelsäure nicht mischbares Öl ab.



2.2. Synthesen von Iminochlormethansulfenylchloriden

Als Zwischenstufen der zu den Isocyaniddichloriden (10) führenden Chlorierung von Isothiocyanaten (8) treten stets die Iminochlormethansulfenylchloride (9) auf [3].



[6] H. M. Pitt u. H. Bender, US-Pat. 3331872 (13. April 1964), Stauffer Chem. Comp.

[7] B. Freedman, DAS 1203742 (26. Okt. 1963), California Res. Comp.

[8] I. B. Douglass u. C. E. Osborne, J. Amer. chem. Soc. 75, 4582 (1953).

[9] W. Weiß, DBP 1224720 (11. Nov. 1964), Farbenfabriken Bayer AG.

Während die Verbindungen (9) der aliphatischen Reihe meistens instabile und nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu handhaben sind (Destillation unter Stickstoff), sind die Vertreter der aromatischen und acylierten Reihe hinreichend beständig (Tabelle 1).

Tabelle 1. Iminochlormethansulfenylchloride (9) [a].

R	K_p (°C/Torr) (Fp (°C))	Lit.	Ausb. (%) [b]
CH ₃	38/12	[10]	31
i-C ₃ H ₇	63–65/22	[10]	54
n-C ₄ H ₉	80–81.5/11	[10]	54
C ₆ H ₁₁	76–78/0.2	[10]	61
C ₆ H ₅	84–86/0.15	[3, 11]	97
p-Cl-C ₆ H ₄	109–112/0.25	[10]	73
C ₆ H ₅ CO	(91–92)	[12]	12
p-Cl-C ₆ H ₄ CO	(115–116)	[13]	70
C ₆ H ₅ -C(=NC ₆ H ₅)	(189–190)	[14]	
(CH ₃) ₂ NSO ₂	104–105/0.075	[3]	
p-Cl-C ₆ H ₄ SO ₂	[c]	[3]	

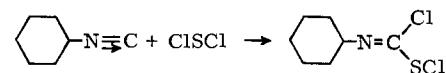
[a] Arylendi(iminochlormethansulfenylchloride)

CIS-C(Cl)=N-R-N=C(Cl)-SCl: R = p-C₆H₄, Fp = 82–83 °C [11]; R = 4-CH₃-1,3-C₆H₃, Fp = 75–75.5 °C [11];

R = p-C₆H₄-N=N-C₆H₄(p), Fp = 158–160 °C [3].

[b] Ausbeuten nicht optimiert. [c] Als Derivat charakterisiert.

Einen Strukturbeweis für die Verbindungen (9) bietet ihre Synthese aus Schwefelchlorid und Isocyaniden, z. B. aus Cyclohexylisocyanid.

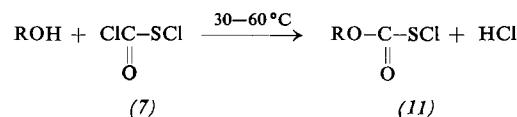


3. Umwandlungen des Chlorcarbonylsulfenylchlorids

3.1. Offenkettige Reaktionsprodukte

Sowohl die Chlorsulfenyl- als auch die Chlorcarbonylgruppierung des Chlorcarbonylsulfenylchlorids (7) bieten sich für nucleophile Substitutionen z. B. mit Alkoholen, Thiolen und Aminen an; diese Umsetzungen sind z. T. auch selektiv durchführbar.

Bei der Einwirkung von Alkoholen auf Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) im Molverhältnis 1 : 1 entstehen die Alkoxycarbonylsulfenylchloride (11) [15] (Tabelle 2).



Man erzielt bei dieser Reaktion recht gute Ausbeuten, wenn man den Alkohol bei 30–60 °C zum vorgelegten Chlorcarbonylsulfenylchlorid gibt und dafür sorgt,

[10] G. Zumach, unveröffentlicht.

[11] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 77, 427 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).

[12] Z. M. Ivanova, N. A. Kirsanova u. G. I. Derkač, Ž. org. Chim. 1, 2186 (1965).

[13] R. Neidlein u. W. Haussmann, Pharmaz. Arch. 300, 609 (1967).

[14] G. I. Derkač u. N. A. Kirsanova, Ž. org. Chim. 3, 1144 (1967).

[15] E. Mühlbauer u. W. Weiß, Dtsch. Pat.-Anm. P 1568633.5 (2. Dez. 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

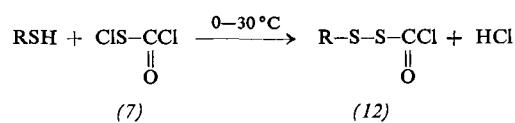
Tabelle 2. Alkoxy carbonylsulfenylchloride (11).

R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]	R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]
CH ₃	73–74/100	74	ClCH ₂ CH ₂	99–104/19	69
C ₂ H ₅	45–47/15–16	78	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂	155–159/14	63
n-C ₃ H ₇	99/100	95.5	CH ₃ OCH ₂ CH ₂	93–96/20	56
n-C ₈ H ₁₇	89–93/0.3	78			

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

daß am Ende der Reaktion noch ein wenig Chlorcarbonylsulfenylchlorid vorhanden ist.

Im Gegensatz zu den Alkoholen reagieren aliphatische Thiole mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid in äquimolaren Mengen am Chlorsulfenylrest unter Bildung der Alkyl-chlorcarbonyldisulfide (12) [16].



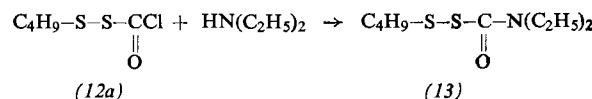
Diese Reaktion verläuft so selektiv, daß sie auch bei Thiol-Überschüß auf der Stufe der Disulfide (12) stehenbleibt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Alkyl-chlorcarbonyldisulfide (12).

R	Kp (°C/Torr)	Ausb. (%) [a]
CH ₃	55–22	42
C ₂ H ₅	59–60/11	92
n-C ₄ H ₉	54–55/0.2	76

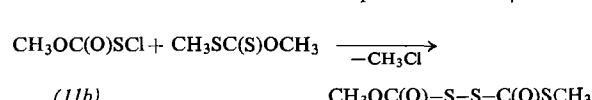
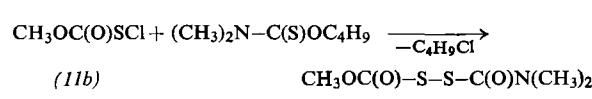
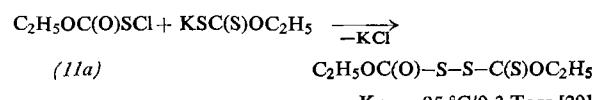
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Die Struktur der Verbindungen (12) ergibt sich aus der bei relativ niedrigen Wellenlängen auftretenden Carbonylbande bei 5.6 μm sowie aus der Umsetzung mit einem Amin, z. B.



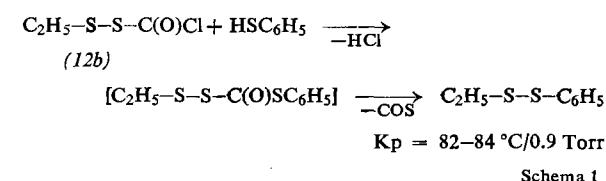
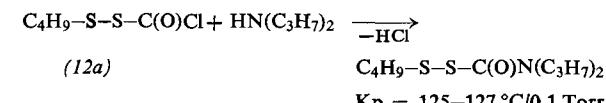
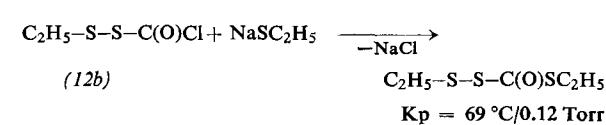
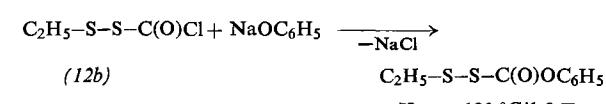
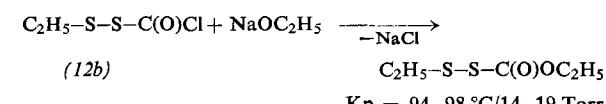
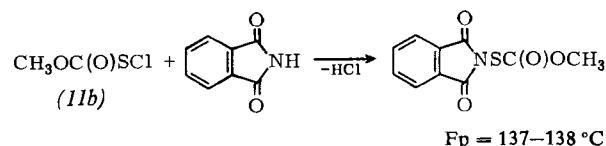
Das Butyl-N,N-diäthylcarbamoyl-disulfid (13) zeigt eine Carbonylbande bei 6.0 μm und liefert im Massenspektrometer Tetraäthylharnstoff, Dibutyldisulfid und Dibutyltrisulfid [17].

Einige weitere Umwandlungen der Alkoxy carbonylsulfenylchloride (11) und Alkyl-chlorcarbonyldisulfide (12) sind in Schema 1 zusammengestellt.



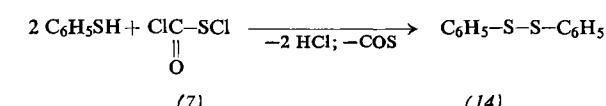
[16] E. Mühlbauer u. W. Weiß, DBP 1219925 (20. März 1965), Farbenfabriken Bayer AG.

[17] Untersuchungen von Dr. W. Meise, Leverkusen.

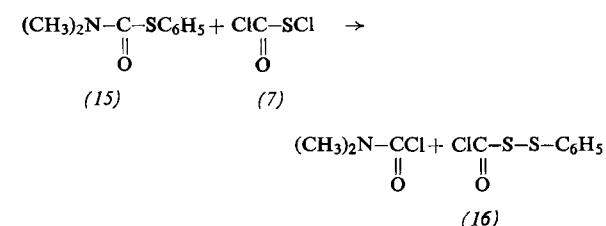


Schema 1

Thiophenole werden vom Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) zu Diaryldisulfiden (14) oxidiert.



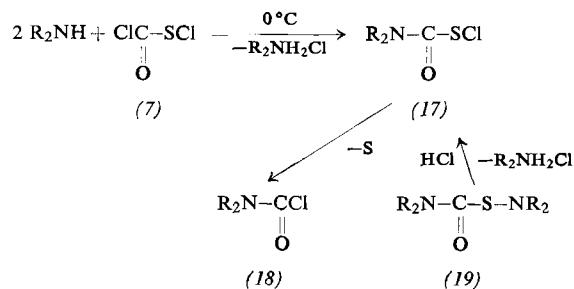
Auf anderem Wege lassen sich auch die Aryl-chlorcarbonyldisulfide herstellen. Läßt man nämlich Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) auf einen Thiocarbamidsäure-S-arylester, z. B. (15), einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Carbamidsäurechlorid ein Aryl-chlorcarbonyldisulfid, z. B. (16) [18], Kp = 86–88 °C/0.7 Torr.



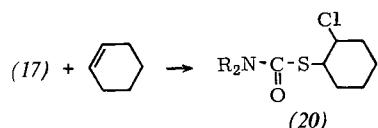
Mit aliphatischen Aminen setzt sich Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) in der Kälte wie mit Alkoholen zunächst am Chlorcarbonylrest um, jedoch zerfallen die hierbei entstehenden Carbamoylsulfenylchloride (17) leicht unter Schwefelabspaltung zu den Carbamidsäurechloriden (18). Auch die an sich schonende

[18] G. Zumach u. E. Kühle, Dtsch. Pat.-Anm. P 1947952.8 (23. Sept. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

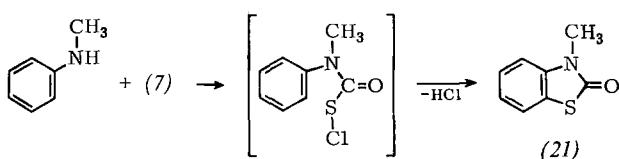
Spaltung der Carbamoylsulfenylamide (19) mit Chlorwasserstoff liefert die gleichen Produkte^[19].



Es gelingt aber, das unbeständige Carbamoylsulfenylchlorid (17) mit Cyclohexen abzufangen, z.B. zu Verbindung (20) ($R = CH_3$, $n_D^{20} = 1.5329$).



Mit aromatischen Aminen findet diese „Abfangreaktion“ intramolekular unter Cyclisierung statt. So reagiert Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) mit *N*-Methylanilin praktisch quantitativ zum *N*-Methylbenzthiazol (21)^[20], $K_p = 140\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ Torr}$.



Im Molverhältnis 2 : 1 reagieren primäre und sekundäre Amine mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) glatt zu den stabilen Carbamoylsulfenylamiden (19) (Tabelle 4).

Tabelle 4. Carbamoylsulfenylamide $R-C(=O)SR$ (19).

R	K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) (F_p ($^\circ\text{C}$))	Ausb. (%) [a]	R	K_p ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$) (F_p ($^\circ\text{C}$))	Ausb. (%) [a]
$(CH_3)_2N$	85–86/14	65	i-C ₃ H ₇ —NH	(113)	23.5
$(n-C_3H_7)_2N$	122–124/0.13	60	$(CH_3)_3C$ —NH	(ab 200 Zers.)	100
Morpholino	(119)	70	Anilino	(133–134)	86

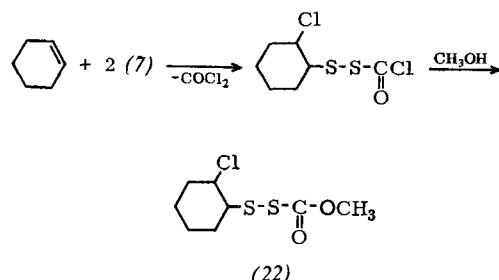
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Außer Substitutionen vermag Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) auch Additionen einzugehen, von denen wir zwei Typen vorstellen.

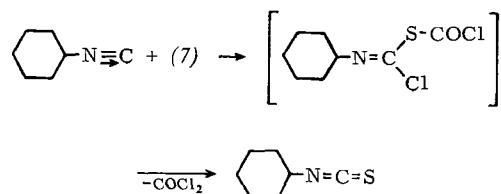
Die Addition von Verbindung (7) an Olefine im Molverhältnis 2 : 1 führt unter Phosgenabspaltung zu 2-Chloralkyl-chlorcarbonyldisulfiden. Chlorcarbonyl-(2-chlorcyclohexyl)disulfid reagiert mit Methanol zur Verbindung (22), $K_p = 143–145\text{ }^\circ\text{C}/1.8\text{ Torr}$.

[19] Das bei der Chlorolyse von Tetramethylthiuramdisulfid intermediär entstehende Dimethylthiocarbamidosulfenylchlorid geht ebenfalls sofort unter Schwefelabspaltung in Dimethylthiocarbamsäurechlorid über; vgl. E. J. Ritter, US-Pat. 2466276 (2. Febr. 1946), Sharples Chem. Inc.

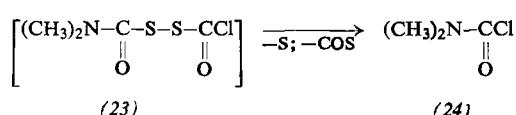
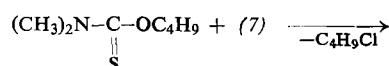
[20] E. Mühlbauer, Leverkusen, unveröffentlicht.



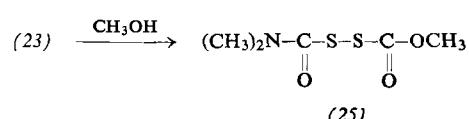
Durch Anlagerung von Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) an Isocyanide entstehen – ebenfalls unter Phosgenabspaltung – Isothiocyanate.



Bei der Umsetzung des Chlorcarbonylsulfenylchlorids (7) mit einem *N,N*-Dialkylthiocarbamidsäure-*O*-alkylester wird in Analogie zu einer von Harris^[21] beschriebenen Reaktion Chloralkan abgespalten. Das zu erwartende Chlorcarbonyl-*N,N*-dialkylcarbamoyldisulfid, z.B. (23), zersetzt sich aber bereits bei 0 °C unter Abgabe von Schwefel und Kohlenoxidsulfid zum *N,N*-Dialkylcarbamidsäurechlorid, hier (24).



Mitunter gelingt es auch, das instabile Zwischenprodukt (23) als Ester oder Amid abzufangen, z.B. als Ester (25), $K_p = 120–122\text{ }^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$.

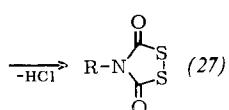
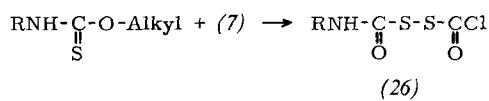


3.2. Ringschlußreaktionen

Im Gegensatz zur Umsetzung von Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) mit *N,N*-Dialkylthiocarbamidsäure-*O*-estern, bei der das instabile Zwischenprodukt (23) in Dialkylcarbamidsäurechlorid (24) übergeht, können sich die bei der Reaktion von Verbindung (7) mit *N*-monosubstituierten Thiocarbamidsäure-*O*-alkylestern bildenden Carbamoyl-chlorcarbonyldisulfide (26) unter Cyclisierung zu 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-dionen (27) stabilisieren (Methode a in Tabelle 5)^[22].

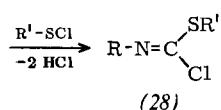
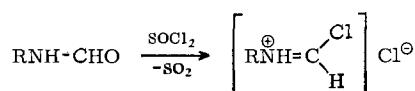
[21] J. F. Harris, J. Amer. chem. Soc. 82, 155 (1960).

[22] G. Zumach, W. Weiß u. E. Kühle, Belg. Pat. 682991 (23. Juni 1966), Farbenfabriken Bayer AG.



Besonders glatt verläuft diese Reaktion mit *N*-Aryl-thiocarbamidsäure-*O*-alkylestern in Gegenwart eines tert. Amins als Chlorwasserstoffacceptor.

N-Monosubstituierte Formamide reagieren in Gegenwart von Thionylchlorid mit Sulfenylchloriden zu den Iminokohlensäurederivaten (28) [23].



Mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) wird aber nicht (28) mit $\text{R}' = \text{COCl}$ erhalten; stattdessen reagieren zwei mol (7) mit einem mol des monosubstituierten Formamids zum Heterocyclus (27) (Methode b in Tabelle 5) [24].

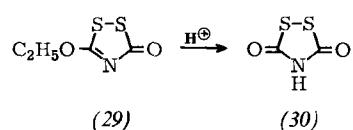
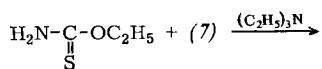


Tabelle 5. 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-dione (27). Methode a und b s. Text.

R	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]	
		nach Meth. a	nach Meth. b
CH ₃	38–39 (80/0.2)	67	40
n-C ₄ H ₉	(90–92/0.15)	83	
C ₆ H ₁₁	87–88	41	42
C ₆ H ₅ –CH ₂	93–94	35	
C ₆ H ₅	168	75.5	28
p-Br–C ₆ H ₄	109–110	41	
3,4-Cl ₂ –C ₆ H ₃	166–168	79	35
3-Cl-4-CH ₃ O–C ₆ H ₃	183–184	70	39

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

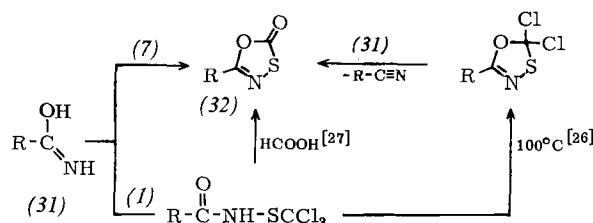
Das unsubstituierte 1,2,4-Dithiazolidin-3,5-dion (30), Fp = 142–144 °C, ist nach den beiden beschriebenen Verfahren nicht zugänglich. Man erhält es aus Thiocarbamidsäure-*O*-äthylester mit (7) in Gegenwart von Triäthylamin und anschließende Hydrolyse des Zwischenproduktes (29) mit konzentrierter Salzsäure.



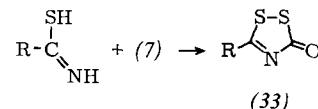
[23] E. Kühle, Angew. Chem. 74, 861 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 647 (1962).

[24] G. Zumach, W. Weiß u. E. Kühle, Belg. Pat. 682820 (20. Juni 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

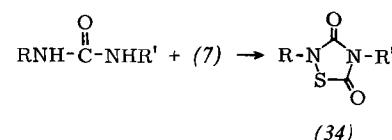
Als bifunktionelle Verbindung bietet sich Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) in Kombination mit anderen bifunktionellen Reaktionspartnern zur Synthese schwefelhaltiger Heterocyclen an. So reagiert (7) mit primären Carbonsäureamiden (31) unter *N*-Sulfenylierung und gleichzeitigem Ringschluß zu 5-substituierten 2-Oxo-1,3,4-oxathiazolen (32) [25]. Diese sind aus den Amiden (31) auch mit Trichlormethansulfenylchlorid (1) zu erhalten [26, 27].



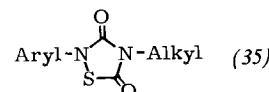
Bei Verwendung primärer Thioamide tritt die Sulfenylierung mit (7) nicht am Stickstoff, sondern am Schwefel unter Bildung 5-substituierter 3-Oxo-1,2,4-dithiazole (33) ein [10, 28].



N,N'-Disubstituierte Harnstoffe reagieren mit Verbindung (7) nicht in der Enolform, sondern in der Ketoform unter „*N,N'*-Verbrückung“ zu 2,4-disubstituierten 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dionen (34) [29].



Wie aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen und unabhängiger Vergleichssynthese (s. Abschnitt 4.2.3) hervorgeht, führt die Umsetzung von *N*-Alkyl-*N'*-aryl-harnstoffen mit Verbindung (7) eindeutig zu 4-Alkyl-2-aryl-1,2,4-thiadiazolidin-3,5-dionen (35). Isomere bilden sich nicht.



Eine weitere Synthese für vorzugsweise symmetrisch substituierte Verbindungen (34) ist die Addition von (7) an Carbodiimide und anschließende Hydrolyse der intermediär auftretenden 3-Chlor-5-oxo-thiadiaz-

[25] E. Mühlbauer u. W. Weiß, Belg. Pat. 680644 (6. Mai 1966), Farbenfabriken Bayer AG.

[26] a) E. Kühle, unveröffentlicht; b) A. Senning u. P. Kelly, Acta chem. scand. 21, 1871 (1967).

[27] Belg. Pat. 710988 (19. Aug. 1968), Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

[28] P. M. Hell, Dissertation, Universität Hamburg 1968.

[29] G. Zumach, L. Eue, W. Weiß, E. Kühle u. H. Hack, Belg. Pat. 698601 (17. Mai 1967); Belg. Pat. 709916 (26. Jan. 1968), beide Farbenfabriken Bayer AG.

liniumchloride (36) [30]. In Tabelle 6 sind einige 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (34) zusammengestellt.

Die Verbindungen (36) zeigen im IR-Spektrum zwischen 1650 und 1750 cm⁻¹ eine aufgespaltene Absorptionsbande, deren stärkerer Ast im Bereich um 1730 cm⁻¹ der CO-Gruppe und deren schwächerer Ast um 1680 cm⁻¹ einer C=N-Doppelbindung zuzuordnen ist.

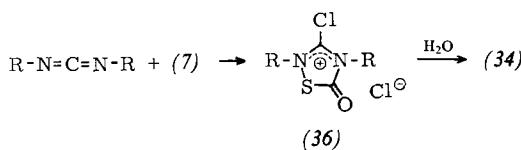
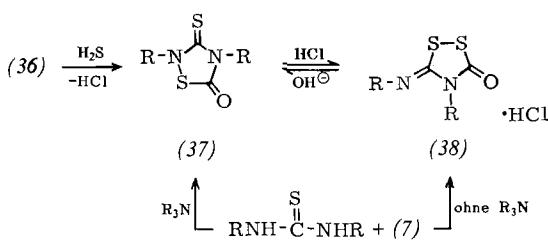


Tabelle 6. 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione. $R-N=C(=O)-N(R)-C(=S)S$ (34)

R	R'	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH ₃	CH ₃	65	44
CH ₃ OCH ₂	CH ₃	52–54	47
CH ₃	CH ₂ —COOCH ₃	90–91	15
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	48–49	24
C ₆ H ₅	CH ₃	107	52
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	114–115	36
p-CF ₃ —C ₆ H ₄	CH ₃	154	35
3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	CH ₃	158–159	67
3-Cl-4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	CH ₃	179–180	44.5

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Die Reaktion von (36) mit Schwefelwasserstoff oder Phosphorpentasulfid in aprotischen Lösungsmitteln führt zu 3-Imino-5-oxo-1,2,4-dithiazolidin-hydrochloriden (38) bzw. den Thiadiazolidinen (37). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die 5-Oxo-3-thioxo-1,2,4-thiadiazolidine (37), die sich in Gegenwart von Chlorwasserstoff in (38) umlagern. Die Salze (38) lassen sich auch aus N,N'-disubstituierten Thioharnstoffen mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) in Abwesenheit eines Chlorwasserstoffacceptors gewinnen, während in Gegenwart eines tert. Amins Verbindung (37) entsteht. Die den Salzen (38) zugrundeliegenden Basen sind instabil und liefern (37) zurück [31].



Die reversible Umlagerung (37) \rightleftharpoons (38) läßt sich IR-spektroskopisch durch das Auftreten und Verschwinden einer Absorptionsbande bei 1620 cm⁻¹, die der C=N-Doppelbindung in (38) zugeordnet werden muß, verfolgen [32].

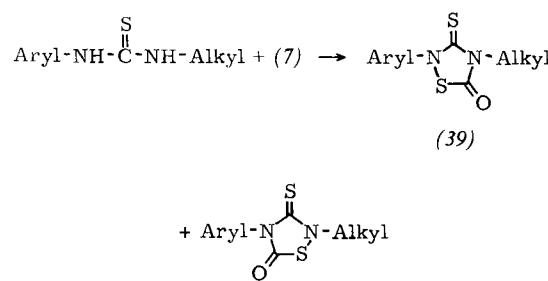
Im Gegensatz zur Reaktion von N-Alkyl-N'-aryl-harnstoffen mit Verbindung (7) bilden sich aus N-

[30] P. Fischer u. W. Weiß, Dtsch. Pat. Anm. P 1670917.4 (4. Sept. 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[31] Eine Ausnahme bilden die bisaromatisch substituierten Vertreter, bei denen die Form des Thiadiazolidins (37) nicht bekannt ist.

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

Alkyl-N'-aryl-thioharnstoffen mit (7) Isomerengemische, in denen die Komponente (39) meist stark überwiegt.



Weitere Beispiele für Ringschlußreaktionen mit (7) sind summarisch in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7. Cyclisierungen mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7).

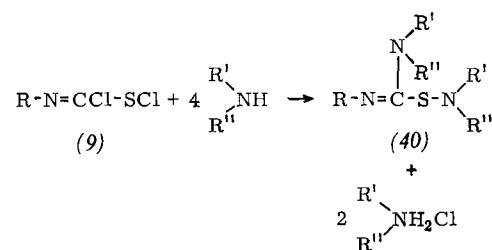
Reaktionspartner	Reaktionsprodukte	Kp (°C/Torr) (Fp (°C))	Ausb. (%) [a]
$C_2H_5-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-OH$ $CH_3-\text{CH}$	$C_2H_5-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-C_2H_5$	68/0.9 [33]	75
$CH_3-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-OH$ $C_2H_5OOC-CH$	$C_2H_5-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-C_2H_5$	116/3.5 [33]	40
$naphthalene-OH$	$naphthalene-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-C_2H_5$	170–173/ 0.15 [20] (102)	68
$C_6H_5-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-NH-C_6H_5$	$C_6H_5-\overset{\text{S}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-NH-C_6H_5$	(51) [10]	72

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

4. Umwandlungen der Iminochlormethansulfenylchloride

4.1. Offenkettige Reaktionsprodukte

Für die Umsetzungen der Iminochlormethansulfenylchloride (9) zu offenkettigen Produkten kommen als Reaktionspartner vorwiegend primäre und sekundäre aliphatische und aromatische Amine in Betracht. Bei Verwendung von 2 mol Amin entstehen S-Amino-isothioharnstoffe (40), deren Stabilität von den Substituenten abhängt (Tabelle 8).



[33] E. Mühlbauer u. W. Weiß, DBP 1233882 (18. März 1965), Farbenfabriken Bayer AG.

Eine Delokalisierung der Doppelbindung in (40) lässt sich in gewissen Fällen NMR-spektroskopisch nachweisen [34].

4.2. Ringschlußreaktionen

4.2.1. Reaktion mit Vinyläthern

Ein Sonderfall der vorhin erwähnten Umsetzung von Iminochlormethansulfenylchloriden (9) mit Olefinen ist die Addition von (9) an Vinylalkyläther. Die dabei entstehenden Addukte (44) gehen schon bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Chloralkan und Chlorwasserstoff in 2-Oxo-1,3-thiazoline (45) über (Tabelle 9) [10, 37].

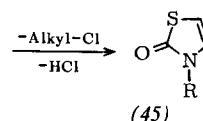
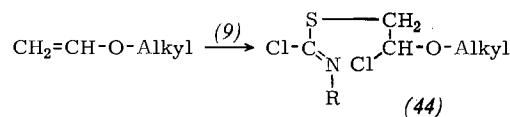


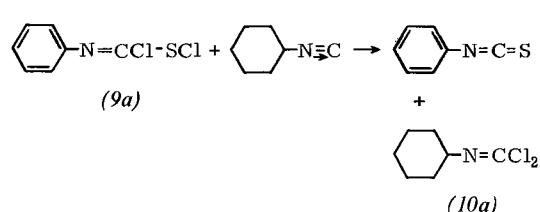
Tabelle 9. 2-Oxo-1,3-thiazoline (45).

R	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Lit.	Ausb. (%) [a]
CH ₃	46–47 (65–67/0.15)	[10]	51
C ₄ H ₉	(81–83/0.15)	[10]	49
C ₆ H ₅	70–71	[37]	81

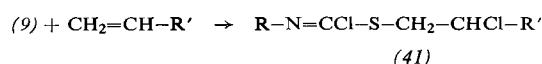
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

4.2.2. Reaktion mit Ketonen und Aldehyden

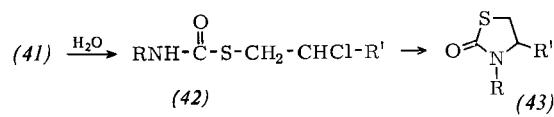
Der erste Schritt der Umsetzung der Verbindungen (9) mit Ketonen besteht wahrscheinlich in der Addition der SCl-Gruppierung an die enolisierte Form des Ketons^[38]. Die hypothetische Zwischenstufe (46) stabilisiert sich durch Ringschluß und intramolekular-



Als Sulfenylchloride addieren sich die Verbindungen (9) auch an die olefinische Doppelbindung [3, 36].



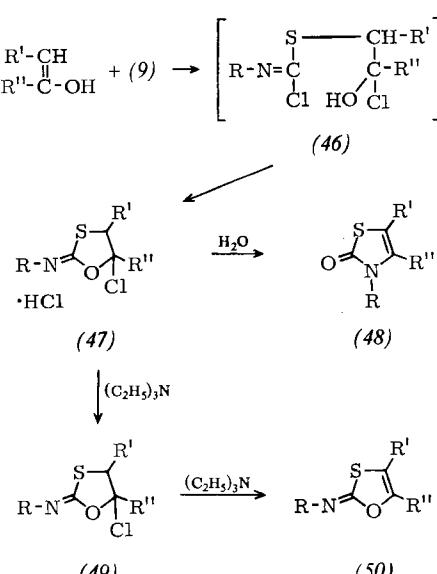
Die Hydrolyse der Addukte (41) führt zu den Thiocarbamidsäure-S-estern (42), die mitunter, wenn R' ein elektronegativer Rest (z.B. Phenyl) ist, zu 2-Oxo-1,3-thiazolidinen (43) cyclisieren können [36].



[34] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 79, 1062 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1072 (1967).

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

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



[37] G. Ottmann, H. Hoberecht u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 79, 1063 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1073 (1967).

[38] G. Ottmann, G. D. Vickers u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem. 4, 527 (1967).

Tabelle 10. 2-Imino-1,3-oxathiole (50).

R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]
C ₆ H ₅	H	CH ₃	28–28.5 (117–119/0.3)	43
C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —	CH ₃	32.5	
C ₆ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	(152/0.2)	33

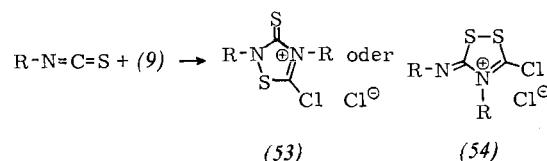
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

lare Neutralisation des Chlorwasserstoffs unter Bildung des Salzes (47), aus dem bereits unter 0 °C mit tert. Aminen die zugrundeliegende Base (49) freigesetzt werden kann. Mit einem weiteren mol eines tert. Amins lässt sich (49) in das Oxathiol (50) überführen (Tabelle 10). Die Verbindungen (47) und (49) lagern sich bei Berührung mit Wasser oder Alkohol augenblicklich in die 4,5-disubstituierten 2-Oxo-1,3-thiazoline (48) um (Tabelle 11).

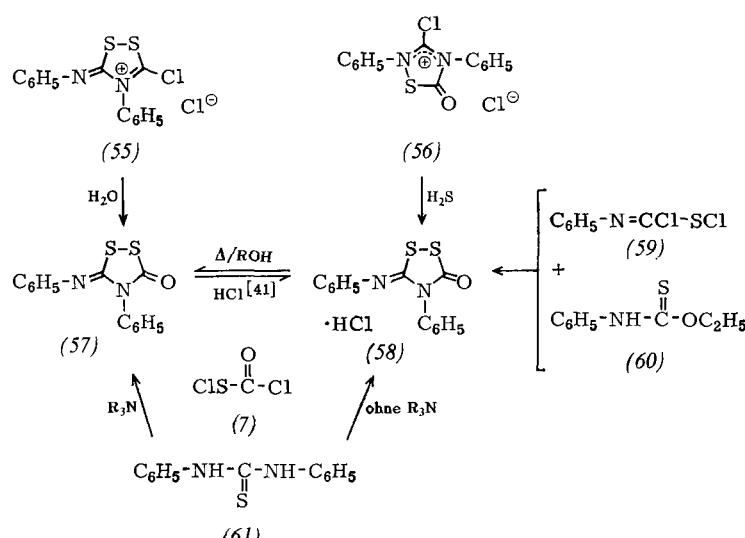
Durch Reaktion von (9) mit aliphatischen primären Aldehyden erhält man 2-Oxo-1,3-thiazoline (51)

4.2.3. Reaktion mit C–N-Mehrfachbindungen enthaltenden Verbindungen

Die wohl interessanteste Eigenschaft der Iminochlor-methansulfenylchloride (9) ist ihre Fähigkeit, mit einigen Verbindungen, die eine C–N-Mehrfachbindung enthalten, zu reagieren. So bilden sie mit Isothiocyanaten schwerlösliche, zersetzbare Produkte, die



unter der Bezeichnung „Senfölmonochloride“ seit langem bekannt sind und für die wir^[3] die polaren Strukturen (53) und (54) zur Diskussion gestellt haben^[38a].



Schema 2.

[≡ (48), R'' = H], die in 5-Stellung monosubstituiert sind (Tabelle 11). Die isomeren Imino-oxathiole (52) bilden sich nicht^[37].

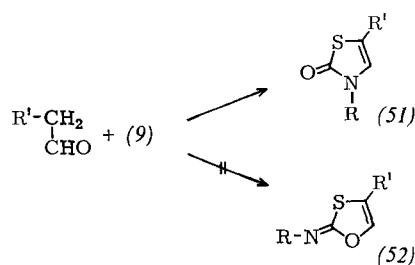


Tabelle 11. 2-Oxo-1,3-thiazoline (48) bzw. (51) aus Ketonen bzw. Aldehyden.

	R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]
(48a)	C ₆ H ₅	H	CH ₃	147.5–148	52
(48b)	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	103–103.5	39
(48c)	C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₃	103.5–104.5	32.5
(48d)	p-Cl-C ₆ H ₄	—(CH ₂) ₄ —		115–116	52
(51a)	C ₆ H ₅	CH ₃		83.5–84.5	87
(51b)	n-C ₄ H ₉	CH ₃		(94/0.4)	26

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

[38a] Aufgrund der verschiedenen Nucleophilie von N, O und S bevorzugen wir im Fall der Isothiocyanataddukte Typ (54), bei den Isocyanataddukten Typ (53).

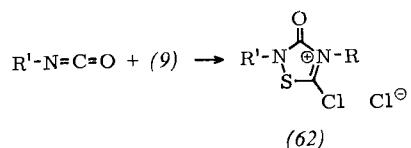
[39] E. Fromm u. R. Heyder, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 3800 (1909).

[40] M. G. Paranjpe, Indian J. Chem. 5, 21 (1967).

[41] M. Freund u. G. Bachrach, Liebigs Ann. Chem. 285, 198 (1895).

[42] G. Ottmann u. H. Hooks jr., Angew. Chem. 78, 681 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 672 (1966).

sehen [38a]. Besonders einfach und mit hohen Ausbeuten verläuft die beschriebene Synthese, wenn man die Chlorierung der Isothiocyanate in Gegenwart von Isocyanaten vornimmt [43].



Bei der Hydrolyse der sehr reaktionsfähigen Verbindungen (62) mit Wasser^[42,44] entstehen 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (34), die man auch aus *N,N*'-disubstituierten Harnstoffen mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) oder aus Carbodiimiden mit (7) erhält (s. Tabelle 6). Ebenso entsteht (34) aus (62) mit Alkoholen unter gleichzeitiger Abspaltung von Chloralkan oder mit primären Carbonsäureamiden unter Bildung der Nitrile. Mit Schwefelwasserstoff oder besser mit Phosphorpentasulfid reagiert (62) zu 3-Oxo-5-thioxo-1,2,4-thiadiazolidinen (63) (Tabelle 12).

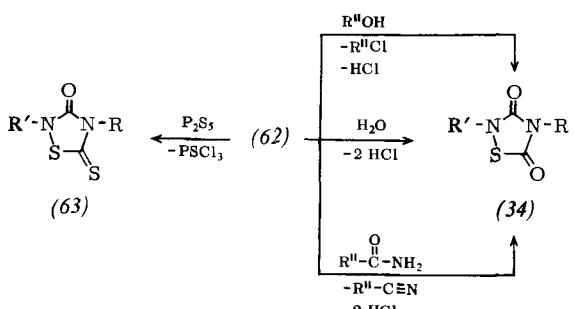


Tabelle 12. 3-Oxo-5-thioxo-1,2,4-thiadiazolidine (63).

R'	R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH ₃	CH ₃	60	60
C ₆ H ₅	CH ₃	142—143	56
3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	170	63

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Die Aminolyse von (62) mit primären aliphatischen und aromatischen Aminen führt zu 5-Imino-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidinen (64) (Tabelle 13) [45, 46].

Ein Sonderfall der Addition von Iminochlormethansulfenylchloriden (9) an Isocyanate ist die Addition an Silyloxsulfonylisocyanate (65) oder die entsprechende Chlorierung von Isothiocyanaten in Gegenwart von (65). Unter Abspaltung der Chlorsilane entstehen wiederum schwerlösliche Produkte, denen wir die

[43] H. Holtschmidt, G. Zumach, F. Döring u. E. Kühle, Belg. Pat. 712734 (25. März 1968), Farbenfabriken Bayer AG.

[44] G. Ottmann u. H. Hooks jr., US-Pat. 3374240 (29. Juni 1965), Olin Mathieson Chem. Corp.

[45] G. Ottmann u. H. Hooks jr., J. heterocyclic Chem. 4, 365 (1967).

[46]. Nach G. Ottmann und H. Hooks jr. [45] entsteht bei der Aminolyse der Verbindungen (62), die sie als $R-N-CCl-S-NR'-COCl$ formulieren, ein Isomerengemisch. In ihrer Patentschrift (US-Pat. 3282950 (21. Jan. 1965), Olin Mathieson Chem. Corp.) beschrieben sie aber nur einen Verbindungstyp.

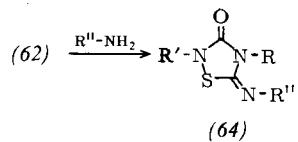


Tabelle 13. 5-Imino-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidine (64).

R	R'	R''	Fp (°C) (Kp (°C/Torr))	Ausb. (%) [a]
C ₄ H ₉	CH ₃	C ₄ H ₉	(110/0.05)	76.5
t-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	101–102	81
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	55–56	51
p-Cl—C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	134–135	6

[a] Ausbeuten nicht optimiert.

Struktur innerer Salze (66) geben. Ihre Hydrolyse liefert in 2-Stellung unsubstituierte 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (67) (Tabelle 14) [47].

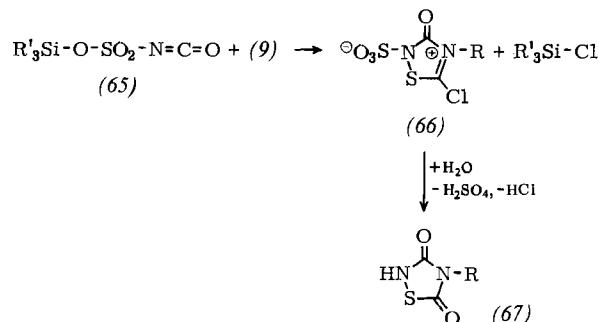
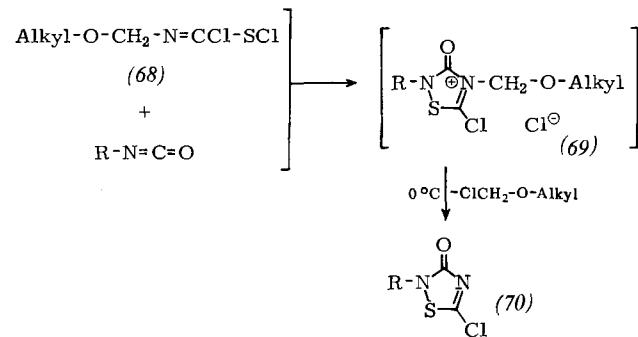


Tabelle 14. 1,2,4-Thiadiazolidin-3,5-dione (67).

R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]	R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH ₃	149–150	46.5	c-C ₆ H ₁₁	128–130	43.5
C ₄ H ₉	64–65	74	C ₆ H ₅	218–220	79.5
C ₆ H ₅ —CH ₂	67–68	45	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	225–227	61.5

[a] Ausheute nicht optimiert.

Unerwartet verläuft die Umsetzung der Alkyloxy-methyliminochlormethansulfenylchloride (68) mit Isocyanaten. Möglicherweise bilden sich aus den erwarteten, aber nicht isolierbaren Salzen (69) unter Ab-spaltung der Chlormethyläther die 2-substituierten 5-Chlor-3-oxo-1,2,4-thiadiazoline (70) (Tabelle 15) [48], deren Chlor an C-5 den üblichen nucleophilen Aus-tauschreaktionen zugänglich ist.



[47] G. Zumach, H. Holtschmidt, E. Kühle u. J. Pedain, Belg. Pat. 728853 (24. Febr. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

[48] G. Zumach, H. Holtschmidt u. E. Kühle, Dtsch. Pat.-Anm. P 1907116.0 (13. Febr. 1969), Farbenfabriken Bayer AG.

In einigen Fällen gelingt es auch, Verbindungen (70) durch Chlorierung von Carbamoylisothiocyanaten zu erhalten, indem man die intermediär auftretenden, nicht isolierten Carbamoyliminochlormethansulfenylchloride mit tert. Aminen cyclisiert. z. B.:

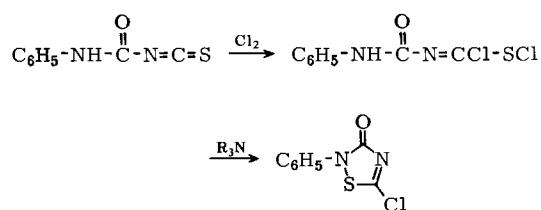


Tabelle 15. 5-Chlor-3-oxo-1,2,4-thiadiazoline (70).

R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]	R	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
CH ₃	99–100	40	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	187–188	66
i-C ₃ H ₇	71–72				
C ₆ H ₅	132–133	72	p-C ₂ H ₅ O-C ₆ H ₄	118–119	37.5
p-Br-C ₆ H ₄	204–206	53			

[a] Ausheuteen nicht optimiert.

Als weiteres Beispiel für die Addition der Verbindungen (9) an die C-N-Mehrfachbindung sei ihre Umsetzung mit Cyanaten erwähnt. Wiederum entstehen dabei schwerlösliche, sehr reaktive Körper mit der wahrscheinlichen Struktur (71)^[49]. Bei der Hydrolyse erhält man daraus 5-Oxo-1,2,4-thiadiazoline (72), die an C-3 einen Aryloxy- oder Alkoxyrest tragen. Bei der

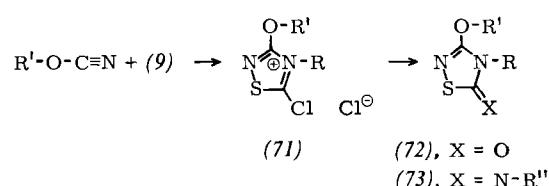


Tabelle 16. 1,2,4-Thiadiazolin-Derivate (72) und (73).

	R	R'	X	Fp (°C)	Ausb. (%) [a]
(72a)	CH ₃	Cl ₃ C—CH ₂	O	69	69
(72b)	CH ₃	C ₆ H ₅	O	109—110	48.5
(72c)	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	O	93—94	26
(73a)	CH ₃	m-NO ₂ —C ₆ H ₄	CH ₃ —N	128—130	46
(73b)	CH ₃	Cl ₃ C—CH ₂	p-Cl—C ₆ H ₄ —N	95	37

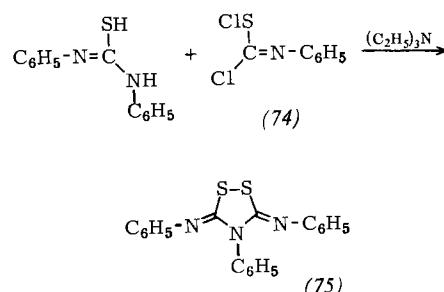
[a] Ausbeuten nicht optimiert.

[49] G. Zumach, H. Holtschmidt u. E. Kühle, Belg. Pat. 725054 (6. Dez. 1968), Farbenfabriken Bayer AG.

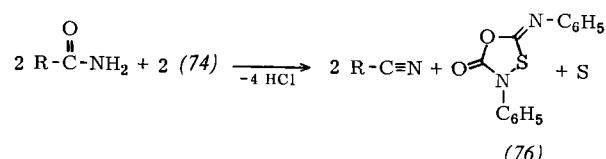
Aminolyse von (71) mit primären aliphatischen oder aromatischen Aminen bilden sich die Iminoderivate (73) (Tabelle 16).

4.2.4. Sonstige Reaktionen

Thioharnstoffe reagieren mit den Verbindungen (9) in Gegenwart eines tert. Amins glatt zu Diimino-dithiazolidinen. Beispielsweise setzt sich *N,N'*-Diphenylthioharnstoff mit *N*-Phenyliminochlormethansulfenylchlorid (74) unter Bildung von 3,5-Bis(phenylimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin (75) um.



Die im Abschnitt 3.2 beschriebene Umsetzung von Chlorcarbonylsulfenylchlorid (7) mit primären Carbonsäureamiden lässt sich nicht auf die Verbindungen (9) übertragen. Während die aliphatisch substituierten Vertreter von (9) mit primären Carbonsäureamiden Verbindungen wie (58) (vgl. Abschnitt 4.2.3) liefern, entstehen aus den aromatisch substituierten Vertretern, z. B. (74), die 2-Imino-5-oxo-1,3,4-oxathiazolidine, z. B. (76), $F_p = 112^\circ\text{C}$.



Herrn Professor Dr. Holtschmidt danken wir für wertvolle Anregungen bei dieser Arbeit. Herr Dr. Heitzer hat dankenswerterweise eine große Anzahl von IR- und NMR-Spektren angefertigt und durch Diskussion den Fortgang der Untersuchungen gefördert, während wir Herrn Dr. Weiß, Anorganische Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG, für die Überlassung des Chlor-carbonylsulfenylchlorids zu Dank verpflichtet sind.

Eingegangen am 3. Juli 1969 [A 738]