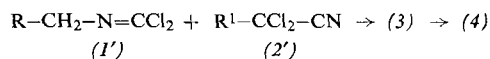


Chlor vertauscht, so läuft die Reaktion analog ab. Eine Besonderheit ist die Umsetzung von Trichloracetonitril (2'), R¹ = Cl, mit Trichlormethylisocyanidchlorid (1), R = Cl; dabei entsteht unter Chlorabspaltung in 30-proz. Ausbeute das Tetrachlorpyrimidin (Fp = 67 °C).



R	R ¹	(4)			
		Ausb. (%)	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	
Cl	Cl	46	67		
ClCH ₂	Cl	5		130–145/0.5	

Die Umsetzung wird in der Weise durchgeführt, daß man beide Ausgangskomponenten mischt, mit etwa 0.1 % Lewis-Säure, bevorzugt Eisen(III)-chlorid, versetzt und auf 200 °C erhitzt. Die Reaktion kann in niedrigsiedenden polaren Lösungsmitteln im Autoklav oder hochsiedenden Lösungsmitteln drucklos durchgeführt werden.

Eingegangen am 2. Juni 1969 [Z 31]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. R. Braden, Dr. K. Findeisen und
Prof. Dr. H. Holtschmidt
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1967).

[2] E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow u. G. Zumach, Angew. Chem. 81, 18 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 20 (1969).

[3] H.-G. Schmelzer, E. Degener u. H. Holtschmidt, Angew. Chem. 78, 982 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 960 (1966).

[4] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962).

[5] H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).

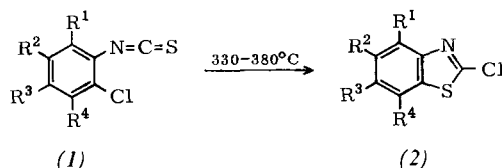
[6] J. G. Schroeter u. Ch. Seidler, J. prakt. Chem. [2] 105, 167 (1922).

Thermische Cyclisierung von *o*-Chloraryliso-thiocyanaten

Von E. Degener, G. Beck und H. Holtschmidt [*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Beobachtung, daß sich zahlreiche Polychloraminderivate beim Erhitzen durch Ringschlußreaktionen stabilisieren, veranlaßte uns, das thermische Verhalten von Polychloraryliso-thiocyanaten zu untersuchen. Wir haben gefunden, daß *o*-



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. (%)	(Fp °C)
(a)	Cl	Cl	Cl	Cl	90	162–164
(b)	Cl	H	Cl	H	50	105–107
(c)	Cl	Cl	H	Cl	50	108–109
(d)	Cl	H	Cl	Cl	50	115–116
(e)	Cl	Cl	CN	Cl	50	185–189
(f)	—CCl=CCl—CCl=CCl—		Cl	Cl	90	260

Chloraryliso-thiocyanate (1) bei den für organische Reaktionen recht hohen Temperaturen von 330–380 °C in präparativ befriedigenden Ausbeuten zu 2-Chlorbenzthiazolen (2) cyclisieren.

Besonders glatt und in einheitlicher Reaktion verläuft der Ringschluß bei den perchlorierten Isothiocyanaten (1a) und (1f); die weniger hochchlorierten Isothiocyanate (1b) bis (1d) liefern daneben Nitrile.

Die Cyclisierung ist mit der von uns früher beobachteten Isomerisierung von *N*-(Pentachlorphenyl)cyanformimidsäurechlorid zu Hexachlorchinoxalin^[1] verwandt, die gleichfalls erst bei hohen Temperaturen (ca. 400 °C) eintritt und in gleicher Weise durch die Wanderung eines *o*-ständigen Chloratoms charakterisiert ist.

Eingegangen am 2. Juni 1969,
in veränderter Form am 15. Juli 1969 [Z 62]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. E. Degener, Dr. G. Beck und Prof. Dr. H. Holtschmidt
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

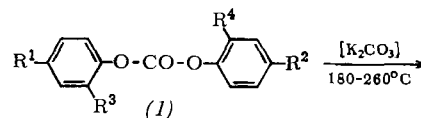
[1] H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).

Neue Synthese substituierter Diphenyläther

Von H. Witt, H. Holtschmidt und E. Müller [*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Erhitzt man eine Schmelze von Diphenylcarbonat und wenig Kaliumcarbonat auf 230–270 °C, so erhält man bekanntlich^[1] in hohen Ausbeuten *o*-Phenoxy-benzoesäure-phenylester. Wir fanden nun, daß *o*- und/oder *p*-substituierte Diphenylcarbonate (1) unter fast gleichen Bedingungen die Diphenyläther (2) bilden.



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Katalysator Gew.-% bez. auf (1)	Temp. (°C)	(2), Ausb. (%) [a]
NO ₂	H	H	H	1 K ₂ CO ₃	210–250	17
NO ₂	NO ₂	H	H	0.5 KOCOCH ₃	180–205	>90
H	H	NO ₂	NO ₂	1 KOCOCH ₃	190–220	41
NO ₂	NO ₂	NO ₂	NO ₂	1 KOCOCH ₃	156–186	89
NO ₂	NO ₂	Cl	Cl	1 K ₂ CO ₃	186–226	31
CN	CN	H	H	1 K ₂ CO ₃	200–242	65
SO ₂ C ₆ H ₅	SO ₂ C ₆ H ₅	H	H	1 K ₂ CO ₃	240–260	66
COOCH ₃	COOCH ₃	H	H	1 K ₂ CO ₃	200–214	22

[a] Nicht optimiert.

Voraussetzung ist, daß mindestens einer der Reste R¹–R⁴ ein Substituent 2. Ordnung ist; präparativ brauchbare Ausbeuten erhält man jedoch nur aus symmetrisch substituierten und insbesondere *p,p'*-disubstituierten Diphenylcarbonaten. Außer Kaliumcarbonat sind zahlreiche weitere Alkalimetallverbindungen in Mengen von 0.5–2 Gew.-% als Katalysatoren brauchbar.

4,4'-Dinitrodiphenyläther (2), $R^1 = R^2 = \text{NO}_2$, $R^3 = R^4 = \text{H}$ [2]

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und mit Blasenähler verbundenem Gasableitungsrohr werden 1000 g 4,4'-Dinitrodiphenylcarbonat (Phosgenierungsrohprodukt, $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ [3]) aufgeschmolzen (Siliconölbäd). Bei etwa 150°C werden langsam 5 g Kaliumacetat eingerührt. Die Decarboxylierung ($180\text{--}205^\circ\text{C}$, Badtemperatur 190 bis 215°C) ist nach 4–5 Std. beendet. Man läßt die Schmelze auf 150°C abkühlen und tropft bei aufgesetztem Rückflußkühler langsam 580 g Toluol zu. Die Lösung wird heiß von ca. 8 g eines unlöslichen Rückstands filtriert. Nach dem Abkühlen kristallisiert 4,4'-Dinitrodiphenyläther aus, wird abgesaugt, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 749 g (88%), $\text{Fp} \approx 144^\circ\text{C}$. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen weitere 28 g gewinnen, $\text{Fp} = 142^\circ\text{C}$, Gesamtausbeute 91%. Umkristallisiertes Ausgangsmaterial liefert mehr als 93% Ausbeute.

Eingegangen am 5. September 1969 [Z 86]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. H. Witt, Prof. Dr. H. Holtschmidt und Dr. E. Müller
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] P. W. Bachmann u. B. W. Hammarén, US-Pat. 2319197 (18. Mai 1943), General Chemical Co.; Chem. Abstr. 37, 62807 (1943); A. Davis u. J. H. Golden, J. chem. Soc. (London) B 1968, 40.

[2] H. Witt, H. Holtschmidt u. E. Müller, DAS 1290148 (13. Mai 1967), Farbenfabriken Bayer AG.

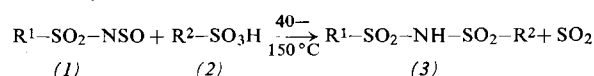
[3] Vgl. Th. K. Brotherton u. J. W. Lynn, US-Pat. 3256220 (14. Juni 1966), Union Carbide Corp.; Chem. Abstr. 65, 18498 G (1966); J. M. A. Hoeflake, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36, 62 (1916); 40, 510, 513 (1921).

Synthese von Disulfonimiden, *N*-Sulfonylcarbonsäureimiden und *N*-Sulfonyl- α -oxo-carbonsäureimiden

Von F. Bentz und G.-E. Nischk[*]

Herrn Professor K. Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Ausgehend von *N*-Sulfinyl-sulfonamiden (1) und Sulfonsäuren (2) konnten wir Disulfonimide (3) in hervorragender Ausbeute darstellen [1] (Beispiele s. Tabelle).

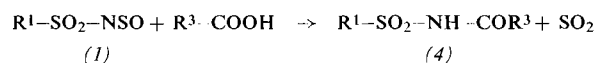


R ¹	R ²	(3)	
		Ausb. (%)	Fp (°C)
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	85	als Kaliumsalz isoliert
C ₆ H ₅	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	82	160
CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	92	116

Die *N*-Sulfinyl-sulfonamide (1) lassen sich durch Kochen der Sulfonamide mit überschüssigem Thionylchlorid meist ohne Lösungsmittel gewinnen. Für die Reaktion eignen sich aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren, z.B. Methan-, Chloräthan- oder Benzolsulfonsäure sowie ihre Substitutionsprodukte wie Toluol- und Chlorbenzolsulfonsäure.

Die Komponenten (1) und (2) werden normalerweise im Molverhältnis 1 : 1 in der Schmelze oder in Gegenwart von Lösungsmitteln umgesetzt. Als Lösungsmittel werden inerte, organische Lösungsmittel wie Toluol, Chlorbenzol und Dichlorbenzol verwendet.

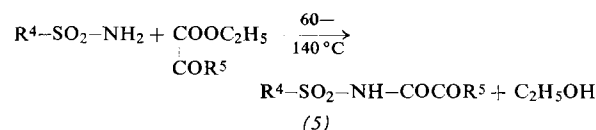
Aliphatische und aromatische *N*-Sulfinyl-sulfonamide (1) lassen sich mit aromatischen und aliphatischen Monocarbonsäuren unter Bildung von *N*-Sulfonylcarbonsäureimiden (4) umsetzen [2].



R ¹	R ³	(4)	
		Ausb. (%)	Fp (°C)
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	73	173 (Eisessig)
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	84	115 (Benzol)
C ₆ H ₅	ClCH ₂	67	104 (Benzol)
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	Cl ₂ CH	63	137 (Benzol)
C ₆ H ₅	Cl ₃ C	61	92 (Benzol)

Die mitunter heftige Reaktion wird in der Schmelze oder in inerten Lösungsmitteln durchgeführt (Beispiele s. Tabelle). *N*-Sulfinyl-sulfonamide setzen sich mit Dicarbonsäuren unter Bildung disubstituierter Verbindungen um, z.B. *N*-Sulfinyl-*m*-nitrobenzolsulfonamid mit Adipinsäure (Ausbeute 82%; $\text{Fp} = 252^\circ\text{C}$).

Sulfonamide bilden mit Oxamidestern oder Oxalsäureestern in sehr hoher Ausbeute *N*-Sulfonyl- α -oxo-carbonsäureimide (5) [3,4].



R ⁴	R ⁵	(5)	
		Ausb. (%)	Fp (°C)
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	NHCH ₃	100	245
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	OC ₂ H ₅	100	195
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	NHCH ₃	100	156
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	NH ₂	96	247
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	100	230
CH ₃	CH ₂ =C-CONHCH ₂ NH CH ₃	100	208 (Wasser)
C ₆ H ₅	(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ N	87	95
<i>m</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₂ =CHCH ₂ NH	100	178
C ₆ H ₅	CH ₂ =C-CONHCH ₂ NH CH ₃	100	217

Das Sulfonamid wird mit Alkalihydroxid in Alkoholen, vorzugsweise Methanol, unter Zusatz eines aromatischen Kohlenwasserstoffes umgesetzt, der bei höherer Temperatur als der Alkohol siedet. Nach Abdestillieren des Alkohols und eines Teils des aromatischen Kohlenwasserstoffes bei Normaldruck wird der Oxamidester oder der Oxalsäureester hinzugegeben und der Ansatz erwärmt (Beispiele s. Tabelle).

Aufgrund der stark sauren Eigenschaften verleihen die Verbindungen (3), (4) und (5) hochmolekularen organischen Produkten eine sehr gute Anfärbbarkeit mit basischen Farbstoffen.

Eingegangen am 9. Juli 1969 [Z 64]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dr. F. Bentz und Dr. G.-E. Nischk
Farbenfabriken Bayer AG,
Organisch-wissenschaftliches Laboratorium
4047 Dormagen

[1] F. Bentz u. G.-E. Nischk, DAS 1235300 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[2] F. Bentz u. G.-E. Nischk, DAS 1235302 (1967), Farbenfabriken Bayer AG.

[3] Vgl. P. A. Petjunin u. V. P. Cernyck, Ž. org. Chim. 1966, 285.

[4] F. Bentz, R. Braden u. G.-E. Nischk, DAS 1293741 (1969), Farbenfabriken Bayer AG.