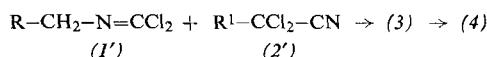


Chlor vertauscht, so läuft die Reaktion analog ab. Eine Besonderheit ist die Umsetzung von Trichloracetonitril (2'), $R^1 = Cl$, mit Trichlormethylisothiocyaniddichlorid (1), $R = Cl$; dabei entsteht unter Chlorabspaltung in 30-proz. Ausbeute das Tetrachlorpyrimidin ($F_p = 67^\circ C$).



R	R^1	(4)		K_p (°C/Torr)
		Ausb. (%)	F_p (°C)	
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 $200^\circ C$ 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).

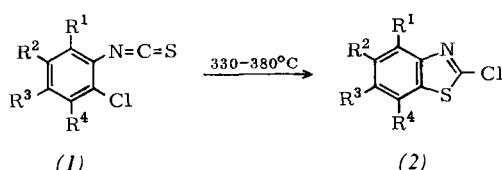
[6] J. G. Schroeter u. Ch. Seidler, J. prakt. Chem. [2] 105, 167 (1922).

Thermische Cyclisierung von *o*-Chlorarylisothiocyanaten

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 Polychlorarylisothiocyanaten zu untersuchen. Wir haben gefunden, daß *o*-



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

Chlorarylisothiocyanate (1) bei den für organische Reaktionen recht hohen Temperaturen von 330 – $380^\circ C$ 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)cyanformimidäsäurechlorid zu Hexachlorchinoxalin^[1] verwandt, die gleichfalls erst bei hohen Temperaturen (ca. $400^\circ C$) 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

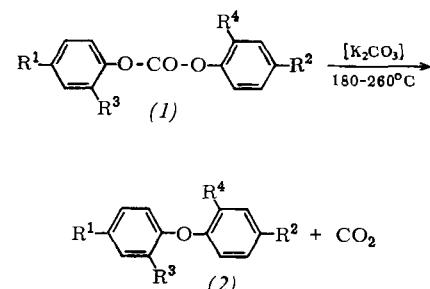
[1] H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).

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 – $270^\circ C$, so erhält man bekanntlich^[1] in hohen Ausbeuten *o*-Phenoxy-benzoësäure-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	$1\ K_2CO_3$	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	$1\ K_2CO_3$	186–226	31
CN	CN	H	H	$1\ K_2CO_3$	200–242	65
$SO_2C_6H_5$	$SO_2C_6H_5$	H	H	$1\ K_2CO_3$	240–260	66
$COOCH_3$	$COOCH_3$	H	H	$1\ K_2CO_3$	200–214	22

[a] Nicht optimiert.

Voraussetzung ist, daß mindestens einer der Reste R^1 – R^4 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.