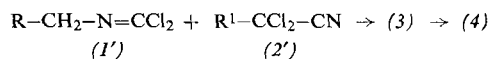


Chlor vertauscht, so läuft die Reaktion analog ab. Eine Besonderheit ist die Umsetzung von Trichloracetonitril (2'), R<sup>1</sup> = Cl, mit Trichlormethylisocyanidchlorid (1), R = Cl; dabei entsteht unter Chlorabspaltung in 30-proz. Ausbeute das Tetrachlorpyrimidin (Fp = 67 °C).



R	R <sup>1</sup>	(4)			
		Ausb. (%)	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	
Cl	Cl	46	67		
ClCH <sub>2</sub>	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).

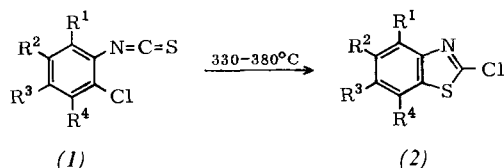
[6] J. G. Schroeter u. Ch. Seidler, J. prakt. Chem. [2] 105, 167 (1922).

## 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	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<sup>[1]</sup> 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

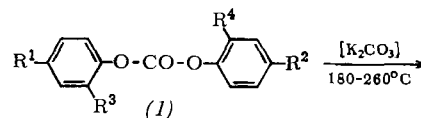
[1] H. Holtschmidt, E. Degener, H.-G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, Angew. Chem. 80, 942 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 856 (1968).

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

[a] Nicht optimiert.

Voraussetzung ist, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> 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.