

[4] Als Vorbild für diesen Reaktionsweg diente die Synthese des Benzo-cyclopropens aus dem Diels-Alder-Addukt von Dicyanacetylen und 1,6-Methano-[10]annulen (E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625).

[5] E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Lett. 1966, 1569.

[6] Das Isomere kann nicht durch nachträgliche Umlagerung von (2) entstanden sein, denn (2) ist unter den genannten Reaktionsbedingungen beständig.

[7] Die Entkopplung dieses Multipletts durch Einstrahlung mit der Frequenz des Epoxid-Protons ergibt ein ABC-System, dessen Kopplungs-constanten ($J_{2,3} = 9.4$, $J_{2,4} = 0.6$ und $J_{3,4} = 6.1$ Hz) Werte aufweisen, wie sie bei Vorliegen einer 1,3-Cyclohexadien-Teilstruktur zu erwarten sind.

[8] R. B. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3586 (1964).

[9] Vgl. hierzu die basenkatalysierte Isomerisierung von 3-Methyl-2,5-norbornadien-2-carbonsäure zur 3-Methylen-5-norbornen-2-carbonsäure, für die die Spannung im Norbornadien-System als die treibende Kraft anzusehen ist (E. R. H. Jones, G. H. Mansfield u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4073).

[10] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

[11] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 132.

[12] J. A. Berson, Accounts Chem. Res. 1, 152 (1968).

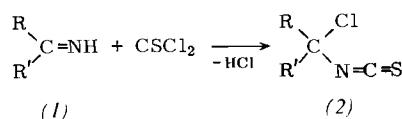
[13] Über eine photochemisch induzierte Arenoxid-Arenoxid-Isomerisierung, die Umwandlung von 9,10-Epoxy-9,10-dihydrophenanthren in Dibenzo[b,d]oxepin, für die bei synchronem Verlauf eine Inversion am wandernden Sauerstoffatom zu fordern ist, berichteten N. E. Brightwell u. G. W. Griffin, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 37.

[14] Unveröffentlichte Versuche.

α-Chloralkyl- und α-Alkenyl-isothiocyanate

Von W. I. Gorbatenko, W. A. Bondar und L. I. Samaraj^[*]

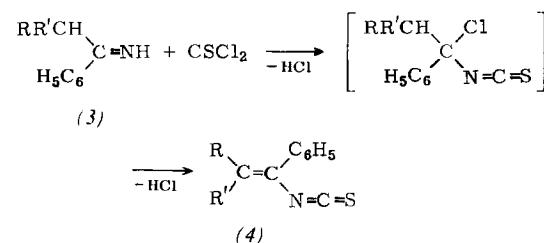
Wir fanden^[11], daß die kein β-Wasserstoffatom enthaltenden Ketimine (1) mit Thiophosgen (100–110°C, in Toluol) zu α-Chloralkyl-isothiocyanaten (2) reagieren (vgl.^[12]).



Verb. R	R'	Ausb. Kp [%]	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	v NCS [cm ⁻¹]
(2a)	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	39	1.15/15	1.5230 1.0648 2070
(2b)	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	50	98/0.06	1.5778 1.1378 2040
(2c)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82	135/0.07	1.6380 1.2314 2020
(2d)	α-C ₁₀ H ₇	α-C ₁₀ H ₇	81	[a]	— — 2010

[a] Fp = 104–105°C.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus den Ketimin (3) und Thiophosgen dagegen die α-Alkenyl-isothiocyanate (4). Dabei bilden sich als Zwischenstufen wahrscheinlich α-Chloralkyl-isothiocyanate.



[*] Dr. W. I. Gorbatenko, Dr. W. A. Bondar und Dr. Sc. L. I. Samaraj
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften
Kiev – 94 (UdSSR)

Verb. R	R'	Ausb. Kp [%]	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	v NCS [cm ⁻¹]
(4a)	CH ₃	CH ₃	73	65/0.1	1.6120 1.0820 2120
(4b)	H	n-C ₃ H ₇	62	92/0.1	1.6000 1.0660 2100
(4c)	H	i-C ₃ H ₇	77	85/0.1	1.6018 1.0421 2100

Die Verbindungen (2) und (4) sind sehr reaktionsfähig. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Chlor, Wasser, Alkohole, Amine, Natriumazid, Phosphite und Dithiophosphorsäureester verwendet. Die IR-Spektren der Verbindungen (2) und (4) stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Arbeitsvorschrift:

In eine eisgekühlte Lösung von 0.05 mol Thiophosgen in 50 ml trockenem Toluol tropft man unter Röhren 0.05 mol (1) oder (3) in 50 ml Toluol. Dabei scheidet sich ein Niederschlag ab. Man kocht die Mischung 2–3 h; wenn der Niederschlag nicht in Lösung geht, wird er abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert (2) bzw. (4).

Eingegangen am 14. Juni 1973 [Z 870]

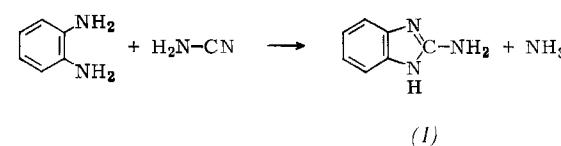
[1] W. A. Bondar, W. I. Gorbatenko u. L. I. Samaraj, UdSSR-Pat. 366 191 (1972).

[2] L. I. Samaraj, O. W. Wischnewskij u. G. I. Derkatsch, Angew. Chem. 80, 620 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 621 (1968); Chem. Ber. 102, 2972 (1969); Zh. Org. Khim. 6, 468 (1970).

Neue, einfache Synthese von 2-Aminobenzimidazol

Von Stefan Weiss, Horst Michaud, Horst Prietzel und Helmut Krommer^[*]

2-Aminobenzimidazol (1) ist ein wichtiger Grundkörper beispielsweise von Pestiziden. Es kann bekanntlich durch Ringschluß von o-Phenyldiamin mit Bromcyan erhalten werden^[11]. Dieses Verfahren ist jedoch für die Technik wenig geeignet. Uns ist es gelungen, (1) durch Umsetzung von o-Phenyldiamin mit technisch leicht zugänglichem Cyanamid in nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit herzustellen^[12].



Arbeitsvorschrift:

In eine siedende Lösung von 54.1 g (0.50 mol) o-Phenyldiamin in 0.50 mol konz. Salzsäure läßt man 23.1 g (0.55 mol) Cyanamid als 50-proz. wäßrige Lösung während 20 min eintropfen und hält das Reaktionsgemisch 1 h bei 100°C. Nach Zugabe von 0.52 mol 50-proz. Natronlauge wird unter Rückfluß erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung praktisch beendet ist. Der Niederschlag von 2-Aminobenzimidazol (1) wird isoliert, mit Wasser chloridfrei ge-

[*] Dr. S. Weiss, Dr. H. Michaud, Dr. H. Prietzel und H. Krommer
Forschungsabteilung
Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG
8223 Trostberg, Postfach 1150/1160