

der thermisch ausgelösten Ringöffnung<sup>[3]</sup> wird durch Afsangreaktionen geführt.

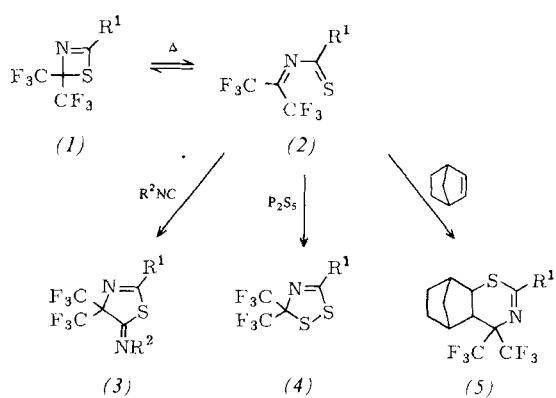


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (3)–(5). Im 70-eV-Massenspektrum tritt bei sämtlichen Verbindungen das Molekülion auf.

Verb.	R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	<sup>19</sup> F-NMR [a] δ [ppm], J [Hz]
(3a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	73	81	–6.8 (s)
(3b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	75	56	–6.7 (s)
(3c)	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	79	75	–6.7 (s)
(3d)	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	78	58	–6.7 (s)
(4a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	67–68/0.1	–4.7 (s)
(4b)	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	96–98/0.2	–4.9 (s)
(5a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	61–63	–6.9 (q, 11.0) [b] –9.7 (q, 11.0)
(5b)	p-CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	86–88	–6.9 (q, 11.0) [b] –9.7 (q, 11.0)

[a] Relativ zu CF<sub>3</sub>COOH als externem Standard, in CHCl<sub>3</sub>.

[b] Zeigt zusätzliche Feinstruktur.

In siedendem Xylo in Gegenwart von Isocyaniden<sup>[4]</sup> gelingt die glatte Überführung von (1) in die 5-Imino-1,3-thiazol-2-ine (3a)–(3d). Die Umsetzung von (1) mit Phosphorpentasulfid ohne Lösungsmittel bei 140°C liefert in guten Ausbeuten 3H-1,2,4-Dithiazole (4a) und (4b), die auch aus den N-(Perfluorisopropyliden)carbonsäureamiden<sup>[5]</sup> und Phosphor-

pentasulfid zugänglich sind<sup>[6]</sup>; schließlich erbringt die Afsangreaktion mit Norbornen die anellierten 5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazine (5a) und (5b).

Erhitzt man (1) ohne Afsangreagens auf 140°C, so färbt es sich gelb-braun, wird aber beim Abkühlen alsbald wieder hellgelb. – Die beschriebenen Reaktionen sind zwanglos durch ein thermisch mobiles Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) erklärbar.

### 5-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3-thiazol-2-ine (3)

Äquimolare Mengen (1)<sup>[2]</sup> und Isocyanid werden 12–36 h in wasserfreiem Xylo unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kristallisiert beim Anreiben; er wird aus Hexan umkristallisiert. – Die Vorschrift kann direkt auf die Herstellung der Verbindungen (5) übertragen werden.

### 3,3-Bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-dithiazole (4)

Äquimolare Mengen (1) und Phosphorpentasulfid werden 24 h bei 140°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel: CCl<sub>4</sub>), anschließend wird fraktionierend destilliert.

Eingegangen am 15. September 1975 [Z 315b]

CAS-Registry-Nummern:

- (3a): 57014-99-0 / (3b): 57015-00-6 / (3c): 57015-01-7 / (3d): 57015-02-8 / (4a): 55015-72-0 / (4b): 55015-74-2 / (5a): 57015-03-9 / (5b): 57015-04-0 / (1), R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 57014-95-6 / (1), R<sup>1</sup> = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 57014-96-7 / (1), R<sup>1</sup> = p-CIC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 57014-98-9 / (2), R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 57015-05-1 / (2), R<sup>1</sup> = p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 57015-06-2 / (2), R<sup>1</sup> = p-CIC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>: 57015-07-3 / t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NC: 7188-38-7 / c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NC: 931-53-3.

[1] In <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von (1) und (4) treten die Signale der beiden magnetisch äquivalenten CF<sub>3</sub>-Gruppen bei δ = –4.7 bis –5.1 ppm auf, während für (2) eine ähnliche Verschiebung wie bei den N-(Perfluorisopropyliden)carbonsäureamiden (δ = –9 bis –10 ppm) erwartet werden sollte.

[2] K. Burger, J. Albanbauer u. M. Eggersdorfer, Angew. Chem. 87, 816 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 11 (1975).

[3] Elektrocyclische Reaktionen siehe: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 89ff., und dort zit. Lit.

[4] N. P. Gamkaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeitman, L. A. Simonyan u. I. L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR 166, 864 (1966); Chem. Abstr. 64, 15861 (1966).

[5] W. Steglich, K. Burger, M. Dürr u. E. Burgis, Chem. Ber. 107, 1488 (1974).

[6] K. Burger, J. Albanbauer u. W. Strych, Synthesis 1975, 57.

## RUNDSCHEAUF

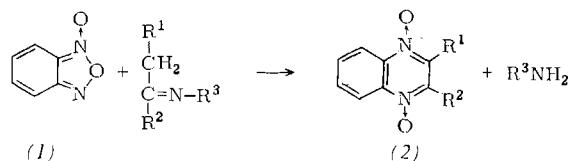
### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt enzym-katalysierter Reaktionen befaßt sich W. W. Cleland. Meist wird die Geschwindigkeit durch Konformationsänderungen des Enzymproteins und die Freisetzung des Produktes begrenzt; die chemische Reaktion als solche spielt selten eine Rolle. [What Limits the Rate of an Enzyme-Catalyzed Reaction? Acc. Chem. Res. 8, 145–151 (1975); 43 Zitate]

[Rd 800 -L]

Synthesen mit Benzofuran (1) behandeln in einer Übersicht K. Ley und F. Seng. Das aus o-Nitroanilin mit Hypochlorit gut zugängliche (1) dient seit Mitte der sechziger Jahre zunehmend als Ausgangsmaterial für die Synthese von Heterocyclen. Nucleophile reagieren mit (1) zu heterocyclischen N-Oxiden: a) unter Addition zu einer labilen Zwischenstufe, die sich anschließend unter Austritt einer geeigneten Gruppe stabilisiert, oder b) unter Stabilisierung der Zwischenstufe durch



intramolekulare Protonenverschiebung. So bildet (1) mit Ket-iminen oder Aldimin en unter Aminabspaltung 1,4-Chinoxalin-dioxide (2). Hydrochinon-Anionen reagieren mit (1) in wäßrig-alkalischer Suspension bei Raumtemperatur unter Wasserabspaltung zu 2-Hydroxy-5,10-phenazin-dioxiden. Cyanessigester ergibt in Gegenwart starker organischer Basen mit (1) 3-Hydroxy-2-chinoxalincarbonitril-1,4-dioxid, während sich aus Cyanacetamiden in wäßriger Lauge in exothermer Reaktion unter  $\text{CN}^-$ -Eliminierung 1-Hydroxy-2-benzimidazolcarboxamid-3-oxide bilden. Als Beispiel der Synthese von Heterocyclen aus (1) durch Wasserstoffverschiebung diene die Addition von Malodinitril an (1) unter Aminkatalyse zu 3-Amino-2-chinoxalincarbonitril-1,4-dioxid. [Synthesen unter Verwendung von Benzofuroxan. Synthesis 1975, 415-422; 25 Zitate]

[Rd 808 -M]

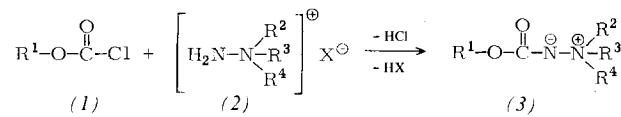
**Über die Konformationen des Kopplungsfaktors in der Chloroplastenmembran** berichtet A. T. Jagendorf. Die Protonentranslokation, die in Chloroplasten zur Synthese von ATP führt, bewirkt Konformationsänderungen in der terminalen ATPase (Kopplungsfaktor CF<sub>1</sub>). Es werden, wie sich mit chemischen Methoden zeigen lässt, unter diesen Bedingungen Gruppen des Proteins exponiert, die normalerweise im Molekülinneren verborgen sind. Aufgrund solcher Versuche wird ein Schema mit mehreren aufeinanderfolgenden oder alternativen Konformationen von CF<sub>1</sub> postuliert. Offen bleiben die Fragen, wie der Protonengradient über die Membran ein in ihr gebundenes Protein verändern kann, und ob die veränderte Konformation einen Teil der Energie für die ATP-Synthese beisteuert. [Chloroplast Membranes and Coupling Factor Conformations. Fed. Proc. 34, 1718–1722 (1975); 46 Zitate]

[Rd 811 -R]

## **Patente**

## Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Ammonioamidate** der Formel (3), die sich u.a. aus einem Chlorameisensäureester (1) mit einem Hydraziniumsalz (2) in Gegenwart einer basischen Verbindung herstellen lassen, sind zur Polymermodifizierung sowie als latente Katalysatoren

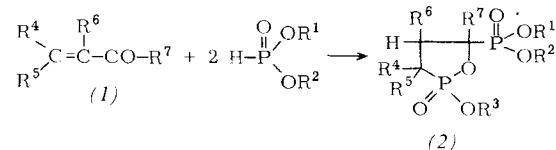


$R^1$  = (substituierter) Kohlenwasserstoffrest oder heterocyclischer Rest;  $R^2$ ,  
 $R^3, R^4$  = (substituierter) Kohlenwasserstoffreste oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom Bestandteile eines oder zweier heterocyclischer Ringe;  $X^\ominus$  = Anion

für basenkatalysierte Reaktionen geeignet. [DOS 2456823; Imperial Chemical Industries, London (England)]

[PR 290 -D]

Als Flammeschutzmittel für Kunststoffe geeignete 1,2-Oxaphosphanol-5-phosphonsäureester der Formel (2) entstehen bei der Umsetzung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen (1) mit einem

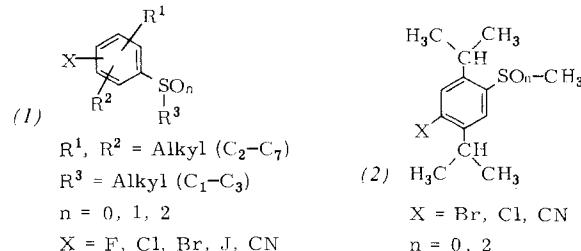


$R^1, R^2 = \text{Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylrest; } R^3 = R^1 \text{ oder } R^2; R^4, R^5, R^6 = H$ ,  
 $\text{Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest; } R^7 = \text{Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylrest}$

Dialkylphosphit (im Molverhältnis 1:≥2) in Gegenwart einer Base. [DOS 2441998; Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)]

[PR 292 -D]

**Eine neue Gruppe von Herbiziden**, die vornehmlich das Keimen grasartiger Pflanzen (z. B. Hirsearten, Wildhafer etc.) verhindert, sind Thioäther, Sulfoxide und Sulfone vom Typ (1). Als besonders wirksam werden die Verbindungen (2) heraus-



gestellt. [DOS 2442684; E. I. du Pont de Nemours and Co.,  
Wilmington, Del. (USA)]

[PR 295 -S]

## NEUE BÜCHER

**Schutz gegen atmosphärische Korrosion.** Von Karel Bartoň.  
Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1973. 1. Aufl., X, 209  
S., 62 Abb., 19 Tab., Lw. DM 75.—.

Die vorliegende Monographie ist die erste ihrer Art über dieses für die gesamte Umwelt und insbesondere für die Technik so wichtigen Fachgebietes. Man darf das Vorhaben des Autors, eine Brücke zwischen Theorie und Praxis zu schlagen, als gut gelungen betrachten. Als langjähriger Leiter eines staatlichen Instituts für Materialschutz mit der Problemstellung bestens vertraut, verarbeitet der Autor die notwendigen praktischen Erfahrungen zusammen mit den neuesten Erkenntnissen der Forschung zu einer modernen Darstellung, in der beispielsweise weder die Problematik der Kurzzeitprüfung, eine Diskussion der Korrosionsmechanismen aus neuester Sicht noch die wichtigsten Gesichtspunkte einer

korrosionsschutzgerechten Konstruktion fehlen. Erwähnenswert ist die Einbeziehung sonst nur wenig zugänglicher ost-europäischer, insbesondere russischer Literatur.

**Das Buch enthält folgende Hauptkapitel:**

1. Einführung; 2. Die Atmosphäre als Korrosionsumgebung; 3. Mechanismus und Kinetik der atmosphärischen Korrosion; 4. Ungleichmäßige und strukturelle Korrosionserscheinungen; 5. Grundlagen des Schutzes gegen atmosphärische Korrosion; 6. Grundlagen der Untersuchungsmethoden der Auswirkung der atmosphärischen Korrosion; 7. Grundrisse der technischen und wirtschaftlichen Erwägungen beim Schutz gegen atmosphärische Korrosion.

Die Monographie kann allen in der Praxis, Anwendungstechnik und Forschung Tätigen ohne Einschränkung empfohlen werden. *Ewald Heitz* [NB 278]