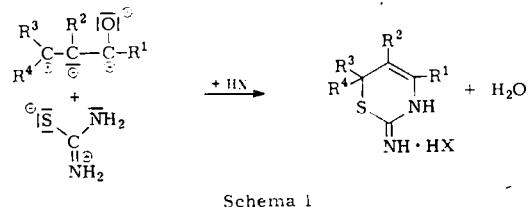


Zur Reaktion α,β -ungesättigter Ketone mit Thioharnstoff

Von Dr. Rolf Zimmermann

Abteilung Allgemeine Organica der Firma
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

Während die Umsetzung von Mesityloxyd mit Isothiuronium-hydrochlorid zu offenkettigen Isothiuronium-Salzen führt [1], reagieren α,β -ungesättigte Ketone und β -Hydroxyketone mit Thioharnstoff in mit Halogenwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösungen bei Raumtemperatur oder beim



Erwärmen unter Rückfluß in einer verallgemeinerungsfähigen Reaktion gemäß Schema I zu Derivaten des 2-Amino-tetrahydro-1,3-thiazins. Tabelle I zeigt Beispiele.

Tabelle I. Beispiele für die Reaktion nach Schema I.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	Fp [°C]	Ausb. [%]
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	Cl	199–200	82
CH ₃	H	CH ₃	Br	192–193	50,6	
CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	Cl	124	75
CH ₃	CH ₃	H	C ₆ H ₅	Cl	235–236	72
CH ₃	CH ₃ —C(=O)	H	C ₆ H ₅	Br	150	60
C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	Cl	228	72

Setzt man α,β -ungesättigte Ketone, z. B. Mesityloxyd, in wässriger Salzsäure um, so reagiert der Thioharnstoff sowohl in der Normal- als auch in seiner mesomeren Form und man



erhält 2-Imino-4,6,6-trimethyl-tetrahydro-1,3-thiazinhydrochlorid (1), Fp = 199–200 °C, und 2-Thiono-4,6,6-trimethyl-tetrahydropyrimidin (2), Fp = 242 °C.

Eingegangen am 1. Oktober 1963 [Z 593]

[1] J. Willems u. A. Vandenberghe, Ind. chim. belge 1958, 467.

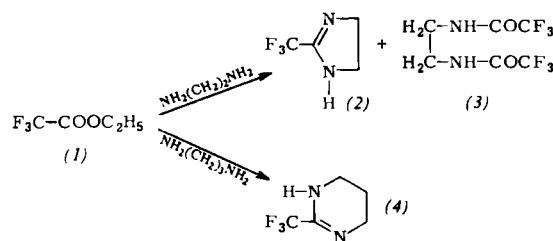
2-Trifluormethyl- Δ^2 -imidazolin und - Δ^2 -tetrahydropyrimidin

Von Priv.-Doz. Dr. H. Baganz und Dr. L. Domaschke

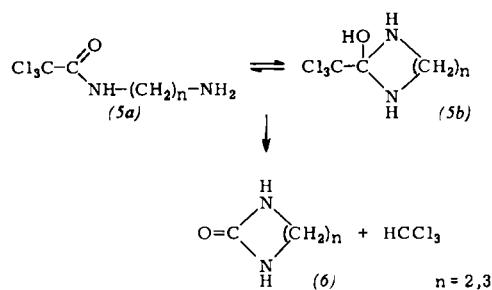
Organisch-Chemisches Institut der TU Berlin

Die Reaktion von Trifluor- und Trichlor-essigsäureäthylester mit aliphatischen Diaminen [1] wie Äthyldiamin und Trimethylendiamin führte, verglichen mit einer früheren Arbeit [2], zu unterschiedlichen Ergebnissen. Während bei der Umsetzung von Trifluor-essigsäureäthylester (1) mit Äthyldiamin ohne Lösungsmittel [2] nur die Diacyl-Verbindung (3) erhalten wurde, gelang es in alkoholischer Lösung, 2-Trifluormethyl- Δ^2 -imidazolin (2) [Fp = 110–112 °C (subl.)] in 15-proz. Ausb. neben (3) zu isolieren. 2-Trifluormethyl-

Δ^2 -tetrahydropyrimidin (4) [Fp = 108–110 °C (subl.)] entsteht in 56-proz. Ausb. in alkoholischer Lösung aus (1) und Trimethylendiamin.



Trichlor-essigsäureäthylester liefert mit Äthyldiamin im Molverhältnis 2:1 das 1-Trichloracetyl-2-trichlormethyl- Δ^2 -imidazolin [2]. Wird diese Reaktion in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diamin durchgeführt, so werden im Sinne einer Haloform-Spaltung Chloroform und die cyclischen Harnstoffe (6) erhalten. Möglicherweise kann die Haloform-Spaltung – auf Grund der bei Derivaten der Trichlor-essigsäure mit bifunktionellen Verbindungen beobachteten Ring-Ketten-Tautomerie [3] – mit der ringoffenen (5a) oder ringgeschlossenen Form (5b) ablaufen.



Die Haloform-Spaltung stellt damit eine Konkurrenz zu der bisher bekannten Ringschlußreaktion, durch H₂O-Abspaltung unter Bildung von cyclischen Amiden, dar.

Eingegangen am 2. Oktober 1963 [Z 589]

[1] Zur Reaktion aliphatischer Diamine mit Trifluoracetonnitril siehe R. N. Johnson u. H. M. Woodburn, J. org. Chemistry 27, 3958 (1962).

[2] M. M. Joullie u. A. R. Day, J. Amer. chem. Soc. 76, 2990 (1954).

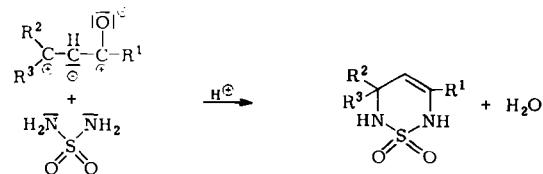
[3] H. Meerwein u. H. Sönke, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2375 (1931); H. Hibbert u. M. Greig, Canad. J. Chem. 1931, 254; vgl. auch Chem. Zbl. 1931, I, 3666 u. Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 199 (1932).

Synthese von Derivaten des 1,2,6-Thiadiazin-1,1-dioxids

Von Dr. Rolf Zimmermann und H. Hotze

Abteilung Allgemeine Organica der Firma
Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

α,β -ungesättigte Ketone reagieren mit Sulfurylamid in mit gasförmiger Salzsäure bei 0 °C gesättigten alkoholischen Lösungen gemäß Schema I



Schema 1