

3976 (1966); R. G. Pews, J. Amer. chem. Soc. 89, 5605 (1967); bei thermischen Umlagerungen s. E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967); J. K. Crandall u. R. J. Watkins, Tetrahedron Letters 1967, 1717.

[5] Das unsubstituierte *exo*-Epoxid lagert sich schon unter den Bedingungen der Darstellung um: J. Meinwald, S. Labana u. M. Chadha, J. Amer. chem. Soc. 85, 582 (1963); M. Rey u. A. Dreiding, Helv. chim. Acta 48, 1985 (1965); J. E. Franz, M. Dietrich u. A. Henshall, Chem. and Ind. 1966, 1177.

[6] Photolyseverlauf und Ausbeute an (5) werden entscheidend von der Reinheit des Substrats und des Lösungsmittels bestimmt.

[7] Für den Anisotropieeffekt des Epoxidsauerstoffs siehe u.a. K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida u. T. Tsuji, Tetrahedron Letters 1966, 2921.

[8] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, Francisco 1962, S. 36.

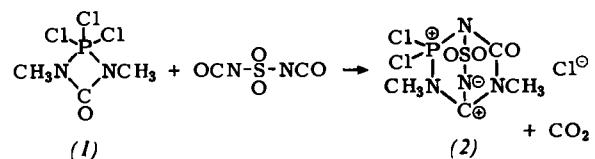
[9] H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

[10] M. Klaus, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1966.

Synthese eines 6-Thia-2-phosphonia-1,3,5,8-tetraazabicyclo[2.2.2]oct-4(5)-enchlorid-Derivats^[1]

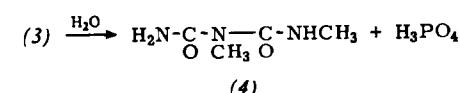
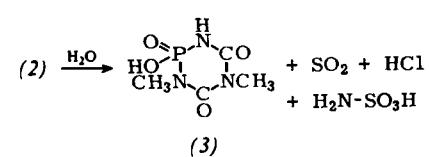
Von H. P. Latscha und W. Klein^[*]

Bei Untersuchungen über Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten synthetisierten wir aus 1,1,1-Trichlor-2,4-dimethyl-1,2,4-phospha(v)-diazetidin-3-on (1) und Sulfuryldiisocyanat die Verbindung 2,2-Dichlor-3,8-dimethyl-6,6,7-trioxo-6-thia-2-phosphonia-1,3,5,8-tetraazabicyclo-[2.2.2]oct-4(5)-enchlorid (2).



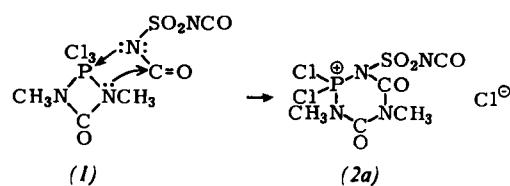
Die Verbindung ist farblos, extrem wasserempfindlich und zersetzt sich ab 132°C unter Gasentwicklung. In kaltem Nitromethan ist sie löslich; durch Zugabe von wasserfreiem Benzol lässt sie sich in schönen Kristallen abscheiden. Das ³¹P-NMR-Spektrum in Nitromethan enthält ein Signal bei -44,5 ppm (85-proz. wäßrige H₃PO₄ als externer Standard). Das ¹H-NMR-Spektrum besteht aus einem Singulett ($\delta = 3,81$ ppm) und einem Dublett ($\delta = 3,56$ ppm) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1, die sich zwei nichtäquivalenten Methylgruppen zuordnen lassen. Die Aufspaltung des Dubletts ($J_{PH} = 11,1 \pm 0,2$ Hz) wird durch die Kopplung der Protonen einer Methylgruppe mit dem Phosphorkern hervorgerufen.

Mit Wasser zerstetzt sich (2) in 1-Hydroxy-2,4-dimethylperhydro-1,2,4,6-phospha(v)-triazin-1,3,5-trion (3) sowie 1,3-Dimethylbiuret (4), die durch ihre Massenzahlen charakterisiert wurden. Bei der Bildung von (2) lassen sich zwei unter-



schiedliche Reaktionsweisen des Isocyanatmoleküls beobachten: eine Isocyanatgruppe des Sulfuryldiisocyanats reagiert mit (1) zu dem nicht isolierbaren (2a). Frühere Ver-

suche haben gezeigt, daß sich die Isocyanatgruppe zwischen P und N einschiebt^[3,4].



Die Bildung eines Phosphoniumsalzes wird durch den negativen Wert der chemischen Verschiebung des Phosphorkerns angezeigt^[3,5].

Die zweite Isocyanatgruppe des Sulfuryldiisocyanats reagiert mit der Carbonylgruppe von (1) unter Abspaltung von CO₂.

Darstellung von (2)

Versetzt man eine Lösung von 22,5 g (0,1 mol) (1)^[6] in wasserfreiem Benzol unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 g (0,1 mol) Sulfuryldiisocyanat in Benzol, so beobachtet man nach kurzer Zeit unter lebhafter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion. Nach etwa 2 Std. Rühren bei Zimmertemperatur bildet sich ein kristalliner weißer Niederschlag von (2) in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan/Benzol läßt sich die Substanz rein erhalten.

Eingegangen am 17. Januar 1969 [Z 949]

[*] Doz. Dr. H. P. Latscha und stud. chem. W. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten, VII. Mitteilung. — VI. Mitteilung: [2].

[2] P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem. 346, 166 (1966).

[4] P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[5] H. P. Latscha, Z. Naturforsch. 23b, 139 (1968).

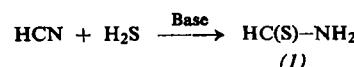
[6] H. Ulrich u. A. A. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[7] R. Appel u. H. Gerber, Chem. Ber. 91, 1200 (1958).

Neue Thioformamid-Synthese

Von R. Tull und L. M. Weinstock^[*]

Wir konnten Thioformamid (1) aus Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff gewinnen. Dieses nützliche Zwischenprodukt für die Synthese von Thiazolen wurde früher aus Formamid und Phosphorpentasulfid^[1,2] sowie durch Behandlung von Dithioameisensäure mit Ammoniak^[3] dargestellt, beides Methoden, die ohne wirtschaftliche Bedeutung blieben. Viele höhere Homologe des Thioformamids lassen sich aus den Nitrilen und Schwefelwasserstoff synthetisieren^[2,4]; frühere Versuche, Cyanwasserstoff, das Anfangsglied der Reihe, in der Gasphase oder in wässriger Lösung entsprechend umzusetzen, schlugen aber fehl^[5,6].



Unter Verwendung von Ammoniak oder tert. Aminen als Katalysator erhielten wir Thioformamid aus HCN und H₂S in 50- bis 70-proz. Ausbeute. Mit starken Basen wie Natrium-methanolat bildete sich — wohl wegen der schnelleren Polymerisation des Cyanwasserstoffs — kein Thioformamid. Die Komponenten können in nichtwässrigen protonischen oder aprotischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder 50°C unter 13–17 atm H₂S-Druck umgesetzt werden. Es ist nicht nötig, das Thioformamid vor der Synthese von Thiazolen zu isolieren.