

Pseudohalogenverbindungen, XIX¹⁾

Reaktionen von $\text{XC}(\text{O})\text{SCI}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) und $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCI}$ ($n = 0, 1, 2$) mit Cyanamiden

Alois Haas* und Volker Plaß

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum-Querenburg, Postfach 2148

Eingegangen am 21. Mai 1973

Cyanamid reagiert mit CF_2ClSCI zum N,N' -Bis(chlorodifluormethylsulfenyl)chlorformamidin (**1**). Die Umsetzung von Isopropylcyanamid mit $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCI}$ ($n = 2, 1, 0$) führt zu N -Isopropyl- N,N' -bis(trihalogenmethylsulfenyl)chlorformamidinen ($n = 2, \mathbf{2a}$; $n = 1, \mathbf{2b}$; $n = 0, \mathbf{2c}$). Hiervon ist nur **2a** thermisch stabil und kann i. Vak. unzersetzt destilliert werden; **2b** und **c** spalten bei der Destillation das entsprechende Sulfensäurechlorid ab. Aus **2b** entsteht dabei (Dichlorfluormethylsulfenyl)isopropylcyanamid (**3b**), während **2c** nur Zeretzungsprodukte liefert. (Chlorodifluormethylsulfenyl)isopropylcyanamid (**3a**) gewinnt man durch Erhitzen von **2a** unter Rückfluß bei 20 Torr. — Isopropylcyanamid setzt sich mit $\text{XC}(\text{O})\text{SCI}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) unter Ringbildung zu Thiadiazolinderivaten um. Dabei bildet sich mit $\text{ClC}(\text{O})\text{SCI}$ das 3-Chlor-4-isopropyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on (**4a**). $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}$ liefert dagegen drei Produkte, nämlich: 3-Fluor-2-isopropyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-5-on (**4b**), (Fluorformyl)-isopropylcyanamid (**5**) und **4a**. Auch die Umsetzung mit Oxalylchlorid verläuft unter Ringbildung. Die Hydrolyse des Rohproduktes führt zu Isopropylparabansäure (**6**).

Pseudohalogeno Compounds, XIX¹⁾

Reactions of $\text{XC}(\text{O})\text{SCI}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) and $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCI}$ ($n = 0, 1, 2$) with Cyanamides

Cyanamide reacts with CF_2ClSCI to give N,N' -bis(chlorodifluoromethylsulfenyl)chloroformamidine (**1**). The reaction of isopropylcyanamide with $\text{Cl}_{3-n}\text{F}_n\text{CSCI}$ ($n = 2, 1, 0$) leads to the N -isopropyl- N,N' -bis(trihalogenomethylsulfenyl)chloroformamidines ($n = 2, \mathbf{2a}$; $n = 1, \mathbf{2b}$; $n = 0, \mathbf{2c}$). Of these only **2a** distills i. vac. without decomposition. **2b** and **c** upon distillation lose the corresponding sulfenyl chloride and **2b** yields (dichlorofluoromethylsulfenyl)isopropylcyanamide (**3b**), whereas **2c** decomposes completely. (Chlorodifluoromethylsulfenyl)isopropylcyanamide (**3a**) is produced by refluxing **2a** at a pressure of 20 Torr. — Isopropylcyanamide condenses with $\text{XC}(\text{O})\text{SCI}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) to form thiadiazoline derivatives. The reaction with $\text{ClC}(\text{O})\text{SCI}$ yields 3-chloro-4-isopropyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazoline-5-one (**4a**), whereas that with $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}$ leads to three compounds: 3-fluoro-2-isopropyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazoline-5-one (**4b**), (fluoroformyl)isopropylcyanamide (**5**), and **4a**. Oxalyl chloride also reacts similarly with isopropylcyanamide. Hydrolysis of the crude product yields isopropylparabanic acid (**6**).

¹⁾ XVIII. Mitteil.: P. Gielow und A. Haas, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 53 (1972).

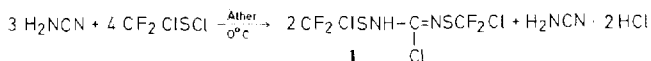
Umsetzungen von Trifluormethansulfensäurechlorid mit Cyanamid, Mono- und Dialkylcyanamiden haben ergeben²⁾, daß CF_3SCl glatt elektrophil an die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung der Cyanamide addiert wird. Darüber hinaus fand beim Cyanamid und bei den Monoalkylcyanamiden anschließend stets Substitution an der Amidgruppe statt. Die strukturell ähnlichen Cyansäure-alkylester zeigen hinsichtlich der elektrophilen Addition völlig analoges Verhalten³⁾. Wegen des Fehlens eines substituierbaren Wasserstoffatoms ist allerdings eine analoge Substitution ausgeschlossen. Sie sollte bei der Cyansäure selbst möglich sein, doch sind hierüber noch keine Untersuchungen veröffentlicht.

Berücksichtigt man, daß die Umsetzung von Cyanamid mit CF_3SCl zum Additions-Substitutions-Produkt, die Umsetzung mit Acetylchlorid jedoch nur zum Substitutionsprodukt führt⁴⁾, so sollte dies auf die unterschiedliche Elektrophilie der beiden Säurechloride zurückzuführen sein. Starke Elektrophile reagieren demnach unter Addition-Substitution, schwache Elektrophile dagegen nur unter Substitution.

Zur Prüfung dieses Sachverhalts wurden deshalb Cyanamid und Isopropylcyanamid mit weiteren Säurechloriden umgesetzt, die in ihrer Elektrophilie zwischen CF_3SCl und Acetylchlorid liegen. Als Säurechloride wurden eingesetzt: Chlordifluormethansulfensäurechlorid (CF_2ClSCl), Dichlorfluormethansulfensäurechlorid (CCl_2FSCl), Trichlormethansulfensäurechlorid (CCl_3SCl), Chloroformylsulfensäurechlorid ($\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$) und Fluorformylsulfensäurechlorid ($\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$) sowie Oxalylchlorid (ClCO)₂ als bifunktionelle Vertreter.

Reaktionen des Cyanamids

Analog dem CF_3SCl reagiert auch CF_2ClSCl mit Cyanamid unter Bildung des N,N' -Bis(chlordifluormethylsulfonyl)chlorformamidins (**1**).



Das Reaktionsprodukt konnte jedoch nicht in reiner Form isoliert werden. Es ist ähnlich dem CF_3S -Produkt thermisch sehr unbeständig und aufgrund seines hohen Siedepunktes im Vakuum nicht mehr ohne Zersetzung destillierbar. Der Nachweis erfolgte anhand des IR-Spektrums des Rohproduktes. Das Spektrum stimmt im wesentlichen mit dem des CF_3S -Produktes überein, wenn man die unterschiedlichen CF_3 - und CF_2Cl -Absorptionen berücksichtigt.

Auch die Umsetzung des Cyanamids mit $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ führte mit Ausnahme des Cyanamid-dihydrochlorids zu keinem isolierbaren Produkt. Auf die Umsetzungen des Cyanamids mit den restlichen Säurechloriden wurde deshalb verzichtet.

Es erwies sich damit als ungeeigneter Vertreter, neue Informationen über die Additions-Substitutions-Reaktion zu liefern.

²⁾ A. Haas und V. Plaß, Chem. Ber. **105**, 2047 (1972).

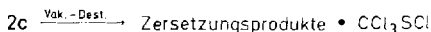
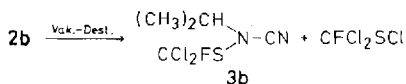
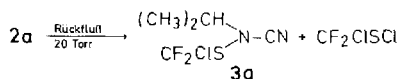
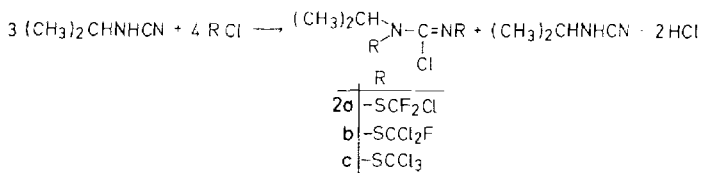
³⁾ E. Grigat, Angew. Chem. **84**, 1008 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 949 (1972).

⁴⁾ E. Drechsel, J. Prakt. Chem. (2) **11**, 344 (1875).

Reaktionen des Isopropylcyanamids

a) Mit CF_2ClSCl , CCl_2FSCl und CCl_3SCl

Isopropylcyanamid reagiert mit diesen Sulfensäurechloriden unter Addition/Substitution zu den Chlorformamidinen **2a** – **c**. Daneben fallen immer geringe Mengen Substitutionsprodukt der allgemeinen Formel $(CH_3)_2CHNR-CN$ an ($R := -SCF_2Cl$, $-SCCl_2F$, $-SCCl_3$). Von den Chlorformamidinen **2a** – **c** ist nur **2a** in reiner Form isolierbar. (Die Identifikation der beiden anderen Chlorformamide erfolgte wiederum IR-spektroskopisch.) **2b** und **c** spalten bereits bei der Vakuumdestillation Sulfensäurechlorid ab, wobei sich aus **2b** das (Dichlorfluormethylsulfenyl)isopropylcyanamid (**3b**) bildet. Die Destillation von **2c** führt zu vollständiger Zersetzung, so daß ein dem **3b** analoges **3c** nicht gewonnen werden kann. Das (Chlordifluormethylsulfenyl)isopropylcyanamid (**3a**) gewinnt man beim Erhitzen von **2a** unter Rückfluß bei Drücken um 20 Torr.



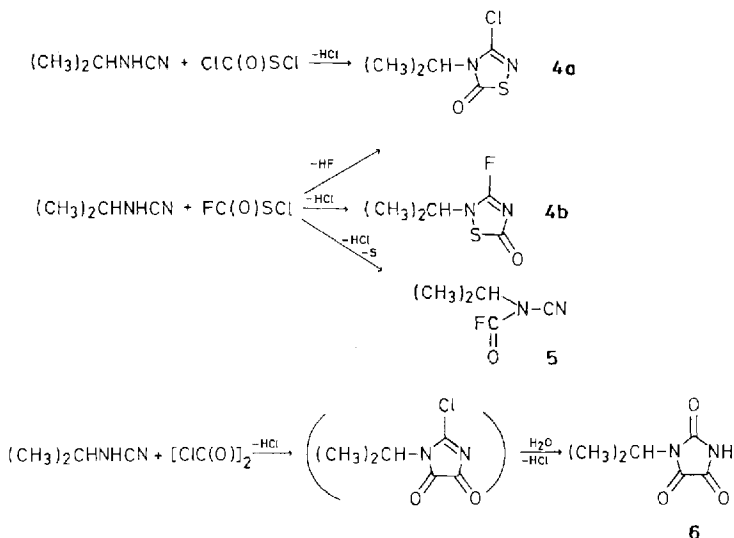
b) Mit $ClC(O)SCl$, $FC(O)SCl$ und $[ClC(O)]_2$

Die Umsetzungen von Isopropylcyanamid mit $ClC(O)SCl$, $FC(O)SCl$ und $[ClC(O)]_2$ führen zu fünfgliedrigen Ringen. Es findet also auch hier Addition und Substitution statt, wobei die Ringbildung den bifunktionellen Charakter der Säurechloride unterstreicht.

Die Reaktion von $FC(O)SCl$ mit Isopropylcyanamid führt zu drei Substanzen. Zwei dieser Verbindungen sind Thiadiazolin-Derivate, von denen das eine Chlor, das andere Fluor enthält. Dies bedeutet, daß sich einmal die SCl -Gruppe, zum anderen die $C(O)F$ -Gruppe an die Dreifachbindung addiert hat. Die Konstitution des jeweiligen Ringes ist somit eindeutig. Beim chlorhaltigen Ring handelt es sich um das 3-Chlor-4-isopropyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on (**4a**), beim fluorhaltigen Ring um das 3-Fluor-2-isopropyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-5-on (**4b**). Die dritte Verbindung ist (Fluorformyl)isopropylcyanamid (**5**). Die Bildung dieses Substitutionsproduktes ist kaum plausibel zu erklären. Ähnliche Substitutionsreaktionen des $FC(O)SCl$ unter Schwefelverlust sind nicht bekannt.

ClC(O)SCl reagiert mit Isopropylcyanamid nur unter Bildung einer Verbindung. Es handelt sich hierbei um den Ring **4a**, d. h. die SCl -Gruppe hat sich an die CN -Dreifachbindung addiert. Bei der Addition der C(O)Cl -Gruppe wäre ein isomerer Ring entstanden. Für das Vorhandensein dieses Ringes lagen keine Anzeichen vor.

Mit Oxalylchlorid konnte eine entsprechende Ringverbindung nicht isoliert werden. Ein Indiz für die Existenz dieses Ringes liefert die Hydrolyse des Rohproduktes, die in schlechter Ausbeute zur Isopropylparabansäure (**6**) führt.



Anhand dieser Umsetzungen sollten gewisse Abstufungen hinsichtlich des Verhältnisses Addition/Substitution aufgezeigt werden. Diese Abstufungen werden bei den drei monofunktionellen Sulfensäurechloriden nur kaum deutlich. Die Bildung der Nebenprodukte **3a–c**, gesehen im Verhältnis zu den Hauptprodukten **2a–c**, würde sicherlich ein geeignetes Kriterium darstellen, doch scheitert dies an der Unbeständigkeit der Reaktionsprodukte. Nur **3a** kann von **2a** destillativ getrennt und somit quantitativ bestimmt werden, wobei allerdings eine mögliche teilweise Zersetzung von **2a** während der Destillation große Ungenauigkeiten hervorrufen kann.

Die bifunktionellen Säurechloride weisen deutliche Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten gegenüber Isopropylcyanamid auf. Während sich beim ClC(O)SCl nur die $-\text{SCl}$ -Gruppe addiert, kann sich beim FC(O)SCl sowohl die Halogencarbonyl- als auch die Chlorsulfonylgruppe an der CN -Dreifachbindung anlagern. Beim Übergang zu einem reinen Carbonsäurechlorid ist die Addition selbst beim relativ stark elektrophilen Oxalylchlorid schon deutlich zurückgedrängt.

Experimenteller Teil

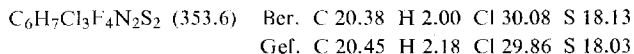
IR-Spektren fester Stoffe wurden als KBr-Preßlinge und die der Flüssigkeiten in Kapillarschicht zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 im Bereich 4000–400 cm^{-1} aufgenommen.

NMR-Spektren: Die Messungen, mit einem Bruker HX-60/5-Spektrometer, erfolgten bei Flüssigkeiten an 90proz. Lösungen der reinen Substanzen in C_6F_6 bzw. TMS als innerem Standard. Die chem. Verschiebungen sind auf TMS bezogen bzw. umgerechnet auf CCl_3F .

Massenspektren: CH-5-Varian MAT-Bremen, 70 eV, 100 μA , Einlaßsystem HTE 150. Bei chlorhaltigen Verbindungen sind nur die Bruchstücke mit ^{35}Cl aufgeführt.

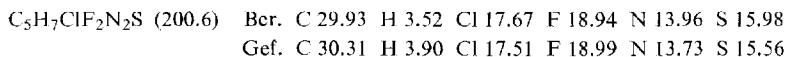
N,N'-Bis(chlordifluormethylsulfenyl)chlorformamidin (**1**): Darstellung analog der entsprechenden CF_3S -Verbindung²⁾. Man erhält aus 1.38 g (33.0 mmol) Cyanamid und 7.65 g (50 mmol) CF_2CISCl 4.8 g Rohprodukt. Dieses ist thermisch so instabil, daß es destillativ nicht gereinigt werden kann; ebensowenig gelingt eine Umkristallisation bei tiefer Temperatur. Das IR-Spektrum weist die der analogen CF_3S -Verbindung charakteristischen Banden auf; nämlich $\nu\text{N}-\text{H}$ 3400, $\nu\text{C}=\text{N}$ 1630 und $\delta\text{N}-\text{H}$ 1400 cm^{-1} , weiterhin die typischen Banden der CF_2CIS -Gruppe⁵⁾.

N,N'-Bis(chlordifluormethylsulfenyl)-*N*-isopropylchlorformamidin (**2a**): Zu 25.2 g (0.3 mol) Isopropylcyanamid in 150 ml getrocknetem Äther werden unter Rühren bei 15°C langsam 75 g (0.49 mol) CF_2CISCl getropft, wobei Isopropylcyanamid-dihydrochlorid erst nach einiger Zeit ausfällt. Nach vollständiger Zugabe des CF_2CISCl wird bei Raumtemp. noch 24 h gerührt. Anschließend dekantiert man vom Dihydrochlorid. Die klare Lösung wird i. Wasserstrahlvak. vom Äther und überschüss. CF_2CISCl befreit. Das Rohprodukt enthält in geringer Menge **3a**, das i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. abdestilliert wird. Sobald das IR-Spektrum des Rohproduktes keine Bande bei 2200 cm^{-1} mehr zeigt, wird i. Vak. destilliert. Ausb. 38 g (54%), Sdp. 55°C/0.5 Torr.



$^1\text{H-NMR}$: δ – 1.37 ppm (d, CH_3), 4.60 (h, CH), $J_{\text{H,H}}$ = 6.5 Hz. — $^{19}\text{F-NMR}$: Das Spektrum ist stark temperaturabhängig. Messung bei 25°C: δ = 36.6 ppm (s, CF), 35.1/37.6 (s, CF). — IR: 2983 (m), 2940 (w), 2880 (w), 1640 (s), 1605 (s), 1466 (m), 1459 (m), 1390 (m), 1371 (m), 1355 (w), 1210 (s), 1170 (s), 1139 (s), 1111 (s), 1088 (s), 1027 (w), 1002 (m), 900 (s), 884 (s), 865 (sh), 816 (m), 727 (m), 678 (w), 640 (w), 617 (w), 589 (w), 559 (w), 460 (m), 432 cm^{-1} (w). — Massenspektrum: m/e – 352 (15.7%, M^+), 310 (25%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 275 (22.1%, $\text{CF}_2\text{CISNH}-\text{C}=\text{N}(\text{SCF}_2\text{Cl})^+$), 235 (45.7%, $\text{M}^+ - \text{CF}_2\text{CIS}$), 200 (17.1%, $\text{M}^+ - \text{CF}_2\text{CISCl}$), 158 (100%, $\text{CF}_2\text{CISNHCN}^+$), 117 (68.6%, CF_2CIS^+).

(Chlordifluormethylsulfenyl)isopropylcyanamid (**3a**): 25.2 g (0.3 mol) Isopropylcyanamid in 150 ml trockenem Äther werden bei 25°C unter Rühren langsam mit 74.5 g (0.487 mol) CF_2CISCl versetzt. Nach 24 h wird die Lösung vom Isopropylcyanamid-dihydrochlorid dekantiert und der Äther abdestilliert. Das Rohprodukt wird bei 15 Torr unter Rückfluß erhitzt, wobei CF_2CISCl abgespalten und in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen wird. Nach Beendigung der CF_2CISCl -Abspaltung wird i. Ölpumpen- oder Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 25 g (63%), Sdp. 44°C/0.5 Torr, Sdp. 90°C/15 Torr.



⁵⁾ A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

IR: 2978 (m), 2928 (w), 2870 (w), 2213 (s), 1451 (m), 1388 (m), 1370 (m), 1351 (w), 1189 (m), 1167 (m), 1125 (sh), 1086 (s), 987 (m), 887 (s), 855 (sh), 646 (w), 558 (w), 516 (m), 455 cm^{-1} (w). — Massenspektrum: $m/e = 200$ (3.6%, M^+), 165 (2.1%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 158 (71.7%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 123 (29.5%, $\text{F}_2\text{CSNHCN}^+$), 117 (11.2%, CF_2ClS^+), 43 (100%, C_3H_7^+).

(Dichlorfluormethylsulfenyl)isopropylecyanamid (**3b**): Die Darstellung erfolgt analog **3a**. Das Rohprodukt wird nicht unter Rückfluß erhitzt, sondern sofort i. Vak. an einer 1 m langen Drehbandkolonne destilliert. Man erhält so aus 12.5 g (0.15 mol) Isopropylecyanamid und 38 g (0.224 mol) CFCl_2SCI 8 g **3b** (ca. 37%). Sdp. $65^\circ\text{C}/0.5$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{S}$ (217.1) Ber. C 27.66 H 3.25 Cl 32.66 F 8.75 N 12.90 S 14.77

Gef. C 27.56 H 3.05 Cl 32.98 F 8.68 N 12.95 S 14.78

^{19}F -NMR: $\delta = 28.1$ ppm (s, CF). — ^1H -NMR: $\delta = 1.35$ ppm (d, CH_3), 3.71 (h, CH), $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz. — IR: 2978 (m), 2928 (w), 2870 (w), 2212 (s), 1451 (m), 1387 (m), 1369 (m), 1350 (w), 1189 (m), 1166 (m), 1125 (w), 1055 (sh), 1032 (s), 983 (m), 928 (w), 865 (w), 836 (s), 813 (s), 648 (w), 558 (w), 531 (m), 509 cm^{-1} (w). — Massenspektrum: $m/e = 216$ (3.6%, M^+), 181 (6.1%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 174 (44.4%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 139 (57.7%, CFCISNHCN^+), 101 (16.5%, CFCl_2^+), 43 (100%, C_3H_7^+).

Umsetzung von Isopropylecyanamid mit CCl_3SCI : Die Umsetzung von 0.3 mol Isopropylecyanamid mit 0.45 mol CCl_3SCI erfolgt entsprechend **3a** und **b**. Die Reaktionszeit beträgt 3 Tage. Das Auftreten einer $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum des Rohproduktes und die Bildung von Isopropylecyanamid-dihydrochlorid lassen auf die Entstehung des Chlorformamidins **3c** schließen. Die anschließende Vakuumdestillation führt jedoch unter Abspaltung von CCl_3SCI zu keiner destillierbaren Substanz. Ein CCl_3S -substituiertes Cyanamid kann nicht isoliert werden.

3-Chlor-4-isopropyl-1,2,4-thiadiazolin-5-on (**4a**): Bei 20°C werden 11.85 g (90.5 mmol) ClC(O)SCI zu einer Lösung von 11.3 g (135 mmol) Isopropylecyanamid in 60 ml Äther getropft. Nach 12 h Rühren wird durch Dekantieren vom Isopropylecyanamid-dihydrochlorid getrennt. Die Lösung wird anschließend i. Vak. destilliert, wobei **4a** bei $44^\circ\text{C}/0.5$ Torr übergeht. **4a** ist relativ stabil und kann auch i. Wasserstrahlvak. ohne Zersetzung destilliert werden. Sdp. $110^\circ\text{C}/15$ Torr, Schmp. $27-29^\circ\text{C}$.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$ (178.6) Ber. C 33.62 H 3.95 Cl 19.85 N 15.68 O 8.95 S 17.95

Gef. C 34.19 H 3.92 Cl 19.74 N 15.70 O 8.66 S 17.79

^1H -NMR: $\delta = 1.54$ ppm (d, CH_3), 4.65 (h, CH), $J_{\text{H,H}} = 6$ Hz. — IR: 2975 (m), 2935 (w), 2875 (w), 1694 (s), 1561 (m), 1551 (m), 1526 (s), 1450 (m), 1410 (m), 1390 (m), 1367 (m), 1300 (s), 1281 (m), 1273 (m), 1208 (s), 1169 (w), 1133 (m), 1111 (m), 1073 (m), 970 (w), 834 (w), 813 (w), 780 (m), 750 (w), 673 (m), 653 (w), 632 (m), 542 (m), 510 (w), 480 (w), 430 cm^{-1} (w). — Massenspektrum: $m/e = 178$ (20.6%, M^+), 137 (12.7%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 136 (54.3%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 100 (1.5%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{Cl}$), 93 (18.2%, NC(Cl)=NS^-), 43 (100%, C_3H_7^+).

Umsetzung von Isopropylecyanamid mit FC(O)SCI : Zu 25.2 g (0.3 mol) Isopropylecyanamid in 180 ml Äther werden bei Raumtemp. 24 g (0.21 mol) FC(O)SCI getropft. Innerhalb von 24 h trübt sich die Lösung, und es scheidet sich eine ölige Masse an der Kolbenwand ab. Anschließend wird die leicht getrübbte Lösung dekantiert, i. Wasserstrahlvak. vom Äther befreit und an einer 1 m langen Drehbandkolonne bei 8 Torr destilliert. Man erhält drei Fraktionen.

a) (Fluorformyl)isopropylecyanamid (**5**): Ausb. 4.0 g (Sdp. $59^\circ\text{C}/8$ Torr)^{b)}, Sdp. $61^\circ\text{C}/15$ Torr, Sdp. $166^\circ\text{C}/760$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{FN}_2\text{O}$ (130.1) Ber. C 46.15 H 5.42 N 21.53 F 14.60 O 12.30

Gef. C 47.53 H 4.86 N 21.81 F 14.21 O 11.59

^{b)} Aufgrund des Druckabfalls in der Kolonne sind die abgelesenen Werte nicht korrekt und deshalb in Klammern gesetzt worden.

^{19}F -NMR: δ = 4.8 ppm (s, CF). — ^1H -NMR: δ = 1.41 ppm (d, CH_3), 4.26 (h, CH), $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz. — IR: 2979 (w), 2930 (w), 2870 (w), 2248 (s), 1824 (s), 1459 (w), 1392 (m), 1373 (m), 1305 (s), 1289 (s), 1211 (m), 1173 (w), 1132 (w), 1077 (w), 1012 (w), 878 (w), 739 (m), 631 (w), 518 (w), 466 cm^{-1} (w). — Massenspektrum: $m/e = 130$ (17.7%, M^+), 115 (27.7%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 89 (9.3%, $\text{H}_2\text{N}(\text{CN})\text{C}(\text{O})\text{F}^-$), 72 (13.5%, $\text{HCN}(\text{F})\text{CN}^+$), 53 (2.8%, C_2HN_2^+), 47 (11.9%, FCO^+), 43 (100%, C_3H_7^+).

b) *3-Fluor-2-isopropyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-5-on (4b)*: Ausb. 3.5 g (Sdp. $82^\circ\text{C}/8$ Torr)⁶, Sdp. $84^\circ\text{C}/15$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{FN}_2\text{OS}$ (162.2) Ber. C 37.03 H 4.35 F 11.71 N 17.27 S 19.77
Gef. C 37.31 H 4.20 F 11.41 N 17.60 S 19.50

^{19}F -NMR: δ = 72.2 ppm (s, CF). — ^1H -NMR: δ = 1.48 ppm (d, CH_3), 4.48 (h, CH), $J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz. — IR: 2978 (m), 2930 (w), 2870 (w), 1733 (m), 1693 (s), 1645 (m), 1617 (s), 1468 (m), 1436 (s), 1416 (s), 1370 (m), 1330 (m), 1220 (s), 1212 (s), 1169 (w), 1132 (w), 1028 (w), 830 (m), 689 (m), 672 (w), 590 (w), 573 (w), 541 cm^{-1} (w). — Massenspektrum: $m/e = 162$ (33.2%, M^+), 121 (35.7%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 120 (62.4%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 119 (1.2%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 92 (12.8%, $\text{SNH} - \text{C}(\text{F}) = \text{N}^+$), 43 (11%, C_3H_7^+).

c) *3-Chlor-4-isopropyl- Δ^2 -1,2,4-thiadiazolin-5-on (4a)*: Ausb. 9.0 g, physikalische Daten s. S. 3396.

Isopropylparabansäure (6): Die Lösung von 12.6 g (0.15 mol) Isopropylcyanamid in 70 ml Äther wird auf -60°C abgekühlt. Anschließend werden unter Rühren 14.5 g (0.116 mol) Oxalylchlorid zugetropft, wobei starke Gasentwicklung eintritt. Nach dem Eintropfen wird auf Raumtemp. erwärmt, vom Ungelösten filtriert und das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt. Die zurückbleibende Masse wird mit ca. 30 ml Wasser versetzt. Unter deutlicher Wärmeentwicklung tritt Hydrolyse ein. Die warme Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Auskristallisation der Parabansäure in ein Eisbad gestellt. Ausb. 2.1 g (12%), Schmp. 85°C .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ (156.2) Ber. C 46.15 H 5.17 N 17.94 O 30.74
Gef. C 46.22 H 5.22 N 18.36 O 30.20

IR: 3520 (w), 3215 (s), 2980 (m), 2930 (w), 2873 (w), 1798 (s), 1730 (s), 1608 (w), 1512 (w), 1464 (m), 1443 (w), 1409 (s), 1389 (s), 1358 (s), 1318 (s), 1301 (w), 1202 (s), 1177 (m), 1133 (m), 1095 (m), 1070 (w), 1032 (s), 960 (w), 931 (w), 858 (m), 800 (w), 759 (s), 727 (m), 695 (s), 644 (s), 555 (m), 512 (m), 417 cm^{-1} (s). — Massenspektrum: $m/e = 156$ (38.3%, M^+), 141 (23.5%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 115 (78.4%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5$), 114 (4.0%, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 86 (14.1%, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NCO}^+$), 70 (100%, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NCO}^+$ bzw. $\text{OC} - \text{NCO}^+$), 43 (50.9%, C_3H_7^+).