

- [8] *H. Berner, L. Berner-Fenz, R. Binder, W. Graf, T. Grüttler, C. Pascual & H. Wehrli*, *Helv.* **53**, 2252 (1970).
- [9] *H. Wehrli*, *Chimia* **23**, 403 (1969).
- [10] *L. Berner-Fenz, H. Berner, W. Graf & H. Wehrli*, *Helv.* **53**, 2258 (1970).
- [11] *W. Graf, H. Berner, L. Berner-Fenz, E. Gössinger, R. Imhof & H. Wehrli*, *Helv.* **53**, 2267 (1970).
- [12] *E. Gössinger, W. Graf, R. Imhof & H. Wehrli*, *Helv.* **54**, 2785 (1971).
- [13] *W. Graf, E. Gössinger, R. Imhof & H. Wehrli*, *Helv.* **54**, 2789 (1971).
- [14] *W. Graf, E. Gössinger, R. Imhof & H. Wehrli*, *Helv.* **55**, 1545 (1972).
- [15] *R. Imhof, E. Gössinger, W. Graf, W. Schnüriger & H. Wehrli*, *Helv.* **54**, 2775 (1971).
- [16] *E. Pfenninger, D. E. Poel, C. Berse, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* **51**, 772 (1968).
- [17] *W. Klyne & D. H. R. Barton*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1500 (1949).
- [18] *Ch. Meystre, K. Heusler, J. Kalvoda, P. Wieland, G. Anner & A. Wettstein*, *Helv.* **45**, 1317 (1962).
- [19] *J. Schmidlin & A. Wettstein*, *Helv.* **44**, 1596 (1961).
- [20] *Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser & E. Angliker*, *Helv.* **30**, 385 (1947).
- [21] *D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller & M. M. Pechet*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2640 (1960).
- [22] *W. Graf*, Promotionsarbeit ETH 1971.
- [23] *H. Wehrli*, Habilitationsschrift ETH 1971.
- [24] *H. Heymann & L. F. Fieser*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4054 und 5252 (1951).
- [25] *H. Heymann & L. F. Fieser*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5938 (1952).
- [26] *K. Heusler, J. Kalvoda, P. Wieland & A. Wettstein*, *Helv.* **44**, 179 (1961).
- [27] *A. L. Nussbaum, F. E. Carlon, E. P. Oliveto, E. Townley, P. Kabasakalian & D. H. R. Barton*, *Tetrahedron* **18**, 373 (1962).
- [28] *U. Kerb, H. D. Berndt, U. Eder, R. Wiechert, P. Buchschacher, A. Furlenmeier, A. Fürst & M. Müller*, *Experientia* **27**, 759 (1971).
- [29] *E. Berner, A. Lardon & T. Reichstein*, *Helv.* **30**, 1542 (1947).
- [30] *C. H. Robinson & R. Henderson*, *J. org. Chemistry* **37**, 565 (1972).
- [31] *Y. Kishi, M. Avatani, H. Tanino, T. Fukuyama & T. Goto*, *Chem. Commun.* **1972**, 64.
- [32] *L. A. Carpino*, *J. org. Chemistry* **35**, 3971 (1970).
- [33] *J. D. Albright & L. Goldman*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 2416 (1967).
- [34] *R. Binder & H. Wehrli*, *Helv.* **51**, 1989 (1968).

7. Arbeiten über Phosphorsäure- und Thiophosphorsäure-ester mit einem heterocyclischen Substituenten

6. Mitteilung¹⁾

3-Acyl-thio- und -dithio-carbazinsäure-alkylester und 2'-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-carbonsäurehydrazide sowie deren Ringschluss zu 3-Acyl-5-alkoxy- und -5-alkylthio-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-onen bzw. 3-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-5-substit.-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-onen

von Kurt Rüfenacht

Forschung Agrarchemikalien, R-1038.4.13, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel

(5. X. 72)

Summary. Thio- and dithio-carbazic acid alkyl esters, acylated in position 3 by radicals of carboxylic, sulfonic, phosphoric, thiophosphoric or thiophosphonic acids, undergo spontaneous ring closure with phosgene, in absence of any acid binding agent, to form the corresponding

¹⁾ 5. Mitt. siehe [1].

3-acyl-5-alkoxy- and -5-alkylthio-1,3,4-thiadiazol-2(3*H*)-ones. Similarly 3-thiophosphorylated 5-substituted 1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-ones can be prepared from carboxylic acid hydrazides acylated by thiophosphoric acid radicals. In the latter case, however, a stoichiometric amount of pyridine is necessary to avoid cleavage of the P-N-bonding.

Der Ringschluss von 3-Isopropyliden-dithiocarbaminsäure-alkylestern (**1**) mit Phosgen zu 5-Alkylthio-1,3,4-thiadiazol-2(3*H*)-onen (**3**, Y = S) unter Abspaltung der Isopropylidengruppe [2] war insofern überraschend, als die Ester **1**, im Gegensatz zu den für diesen Ringschluss üblicherweise verwendeten 3-*un*substituierten Thio- und Dithio-carbaminsäureestern **2** [3], dem Phosgen keine freie Aminogruppe anbieten.

Nun besitzen Thio- und Dithio-carbaminsäureester-Derivate **4**, die in 3-Stellung durch den Rest einer Carbon-, Sulfon-, Carbamin-, Phosphor-, Thiophosphor- oder Thiophosphon-säure *acyliert* sind, ebenfalls keine solche Aminogruppe. Zudem sind sie, wegen des acidifizierenden Einflusses der C=S-Doppelbindung auf der einen und der Acylgruppe auf der andern Seite der Hydrazingruppierung, saure Verbindungen und lösen sich in verdünnten Alkaliläugen. Es ist deshalb umso überraschender, dass auch sie sich mit Phosgen unter HCl-Entwicklung und ohne Abspaltung der Acylgruppe zu entsprechend 3-acylierten 5-Alkoxy- und 5-Alkylthio-1,3,4-thiadiazol-

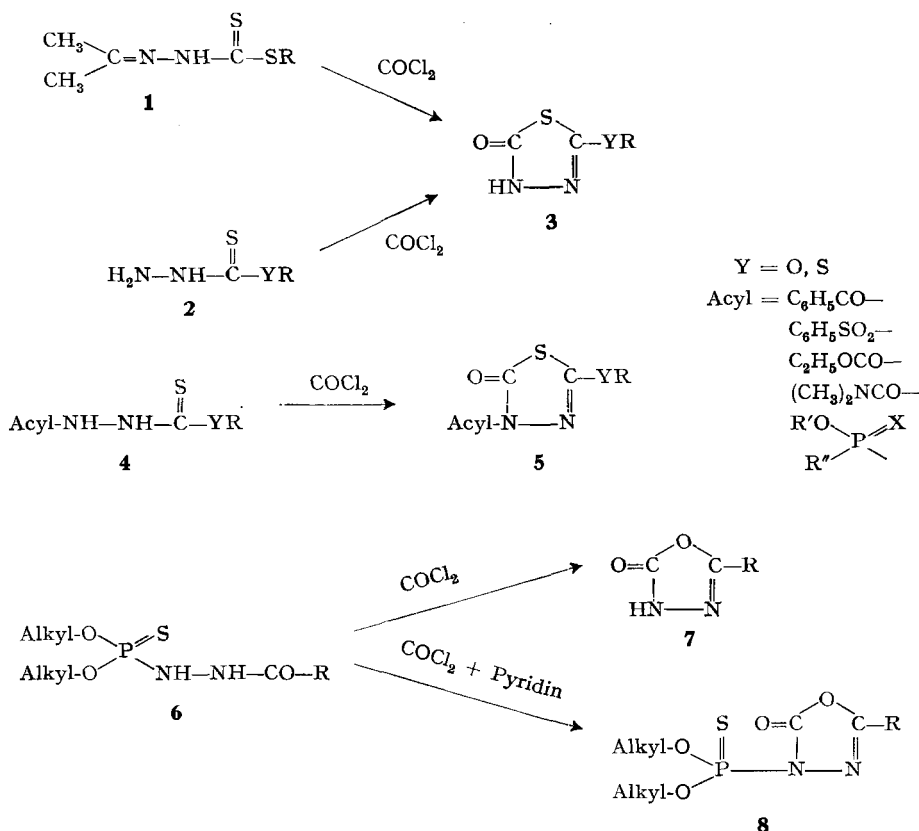


Tabelle 1. 3-Acyl-thiocarbazinsäure-O-alkylester 4 (Y = O)

Acyl in 4	R in 4	Me- thode	Ausb. %	Krist. aus ^{a)}	Smp.	Summenformel	Mol- Gew.	Analysen					
								Ber. (%)			Gef. (%)		
								N	P	S	N	P	S
C ₆ H ₅ CO	CH ₃	A	77	EtOH	160° (Zers.)	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ S	210,26	13,32	-	15,25	13,28	-	15,18
C ₆ H ₅ SO ₂	CH ₃	D	26	MeOH/ H ₂ O	117-119°	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₃ S ₂	246,32	11,37	-	26,03	11,40	-	25,84
C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	D	69	Chl/PfÄ	69-71°	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₃ S	178,22	15,71	-	17,98	15,98	-	18,08
(CH ₃) ₂ NCO	CH ₃	D	50	Aceton	147-149°	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	177,23	23,70	-	18,09	23,71	-	18,31
(CH ₃) ₂ NCO	C ₂ H ₅	D	53	Chl/PfÄ	165-167°	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₂ S	191,26	21,99	-	16,76	21,87	-	16,68
(CH ₃ O) ₂ P(S)	CH ₃	B D ^{b)}	82	MeOH/ H ₂ O	71-72°	C ₄ H ₁₁ N ₂ O ₃ PS ₂	230,26	12,16	13,47	27,85	12,03	13,58	28,17
(CH ₃ O) ₃ P(S)	C ₂ H ₅	D	90 ^{c)}	ölig									
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>n</i>)	D	83 ^{c)}	ölig									
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	D	41	MeOH/ H ₂ O	72-73°	C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS ₂	258,31	10,85	12,01	24,83	10,74	12,10	24,91
(CH ₃ O) ₂ P(S)	^{d)}												
(CH ₃ O) ₃ P(S)	C ₂ H ₄ OCH ₃	D	53	MeOH/ H ₂ O	67-68°	C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₄ PS ₂	274,31	10,21	11,29	23,38	10,33	11,07	23,18
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	CH ₃	B D	63	MeOH/ H ₂ O	64-65°	C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS ₂	258,31	10,85	12,02	24,83	10,71	12,12	24,84
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₅	B D	74	MeOH/ H ₂ O	58-59°	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₃ PS ₂	272,34	10,29	11,38	23,55	10,48	11,67	23,47
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>n</i>)	B D	72	MeOH/ H ₂ O	45-46°	C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₃ PS ₂	286,36	9,78	10,83	22,39	9,84	10,79	22,29
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	B D	71	MeOH/ H ₂ O	81-82°	C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₃ PS ₂	286,36	9,78	10,83	22,39	9,73	10,92	22,31

Tabelle 2. 3-Acyl-dithiocarbaminsäure-alkylester 4 (Y = S)

Acyl in 4	R in 4	Me- thode	Ausb. %	Krist. aus ^{a)}	Smp.	Summenformel	Mol- Gew.	Analysen					
								Ber. (%)			Gef. (%)		
								N	P	S	N	P	S
C ₆ H ₅ CO	CH ₃	A	79	EtOH	168-170 ^{b)}								
C ₆ H ₅ SO ₂	CH ₃	E	44	Eg/PA	150-152° (Zers.)	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₃	262,38	10,68	-	36,67	10,57	-	36,41
C ₂ H ₅ OCO	CH ₃	E	86 ^{c)}	ölig									
(CH ₃) ₂ NCO	CH ₃	E	50	Eg	139-140°	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂	193,30	21,74	-	33,17	21,94	-	33,34
(CH ₃ O) ₂ P(S)	CH ₃	E	35	MeOH/ H ₂ O	126-127°	C ₄ H ₁₁ N ₂ O ₂ PS ₃	246,32	11,38	12,60	39,05	11,56	12,69	38,96
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₂ H ₅	E	34	MeOH/ H ₂ O	124-125°	C ₆ H ₁₃ N ₂ O ₂ PS ₃	260,35	10,76	11,89	36,94	10,53	12,02	37,17
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>nr</i>)	E	33	CCl ₄ /PA	81-83°	C ₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ PS ₃	274,36	10,21	11,31	35,07	10,26	11,46	35,23
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	E	46 ^{c)}	ölig ^{d)}									
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₂ H ₄ OCH ₃	B	37	MeOH/ H ₂ O	65-67°	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₃ PS ₃	290,38	9,64	10,66	33,13	9,61	10,78	32,98
(CH ₃ O) ₂ P(S)	C ₂ H ₄ O ₂ C ₂ H ₅	B	35	MeOH/ H ₂ O	67-68°	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₃ PS ₃	304,41	9,20	10,17	31,60	9,16	9,98	31,45
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	CH ₃	B E ^{e)}	63	MeOH/ H ₂ O	104-105°	C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₂ PS ₃	274,36	10,21	11,31	35,07	10,40	11,29	34,93
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	C ₂ H ₅	B E	69	MeOH/ H ₂ O	114-116°	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₂ PS ₃	288,41	9,71	10,75	33,35	9,76	10,82	33,36
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	C ₃ H ₇ (<i>nr</i>)	B E	60	MeOH	93-95°	C ₈ H ₁₉ N ₂ O ₂ PS ₃	302,43	9,27	10,26	31,80	9,27	10,31	31,98

$(C_2H_5O)_2P(S)$	$C_3H_7(iso)$	BE	70	MeOH/ H ₂ O	134-136°	$C_8H_{19}N_2O_2PS_3$	302,43	9,27	10,26	31,80	9,15	10,35	31,88
$(C_2H_5O)_2P(S)$	$C_2H_4OCH_3$	B	63	MeOH/ H ₂ O	76-77°	$C_8H_{19}N_2O_3PS_3$	318,43	8,79	9,73	30,21	8,63	9,88	29,98
$(C_2H_5O)_2P(S)$	$C_2H_4OC_2H_5$	B	58	MeOH/ H ₂ O	74-75°	$C_9H_{21}N_2O_3PS_3$	332,46	8,43	9,32	28,93	8,21	9,43	29,17
$(C_2H_5O)_2P(S)$	$C_2H_4OC_3H_7(iso)$	B	46	MeOH/ H ₂ O	63-65°	$C_{10}H_{23}N_2O_3PS_3$	346,48	8,09	8,94	27,76	7,91	9,13	27,91
$(iso-C_3H_7O)_2P(S)$	CH ₃	B	45	MeOH/ H ₂ O	121-122°	$C_8H_{19}N_2O_2PS_3$	302,43	9,27	10,26	31,80	9,26	10,35	31,79
$(ClC_2H_4O)_2P(S)$	CH ₃	B	76	MeOH/ H ₂ O	74-76°	$C_8H_{13}Cl_3N_2O_2PS_3$	342,27	8,16	9,02	28,02	7,96	9,09	27,89
								Cl 20,66			Cl 20,41		
$C_2H_5O \diagup P(S) \diagdown$ C_4H_5	CH ₃	E	34	MeOH/ H ₂ O	109-110°	$C_{10}H_{15}N_2OPS_3$	306,42	9,14	10,11	31,39	8,95	9,98	31,67
$C_2H_5O \diagup P(S) \diagdown$ CH ₃	CH ₃	B	44	MeOH	110-112°	$C_9H_{13}N_2OPS_3$	244,35	11,47	12,70	39,37	11,57	12,98	39,52
$(CH_3O)_2P(O)$	CH ₃	C	50	Benzol	108-110°	$C_4H_{11}N_2O_3PS_2$	230,26	12,13	13,46	27,85	11,91	13,41	28,01
$(CH_3O)_2P(O)$	C_2H_5	C	31	Eg/PÄ	93-95°	$C_6H_{13}N_2O_3PS_2$	244,28	11,47	12,68	26,25	11,22	12,77	26,31
$(C_2H_5O)_2P(O)$	CH ₃	C	75	MeOH/ H ₂ O	123-125°	$C_8H_{13}N_2O_3PS_2$	258,31	10,85	12,01	24,83	11,04	12,04	25,10
$(C_2H_5O)_2P(O)$	C_2H_5	C	56	Eg	103-104°	$C_7H_{17}N_2O_3PS_2$	272,34	10,29	11,40	23,55	10,31	11,42	23,48
$(ClC_2H_4O)_2P(O)$	CH ₃	C	66	Eg/PÄ	74-75°	$C_8H_{13}Cl_3N_2O_3PS_2$	327,20	8,56	9,47	19,59	8,71	9,28	19,31
								Cl 21,67			Cl 21,46		

a) Abkürzungen: Eg = Essigester, PÄ = Petroläther. b) Lit. Smp. 170° [9]. c) Rohsauberte. d) Gelegentlich kristallisierend. e) Bei Abgabe von mehreren Methoden ist die kursiv gesetzte die ergiebigere.

Tabelle 3. 3-Acyl-5-substit.-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-one 5

Acyl in 5	YR in 5	Ausb. %	Smp. oder Sdp./Torr	Summenformel	Mol-Gew.	Analysen					
						Ber. (%)			Gef. (%)		
						N	P	S	N	P	S
C ₆ H ₆ CO	OCH ₃	36	Smp. 73-75° a)	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃ S	236,24	11,86	-	13,57	11,89	-	13,22
C ₆ H ₅ SO ₂	OCH ₃	73	Smp. 136-137° b)	C ₉ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂	272,31	10,29	-	23,55	10,38	-	23,45
C ₂ H ₅ OCO	OCH ₃	30	Smp. 86-87° a)	C ₈ H ₆ N ₂ O ₄ S	204,21	13,72	-	15,70	13,56	-	15,53
(CH ₃) ₂ NCO	OCH ₃	64 e)	120°/0,005 d)	C ₉ H ₆ N ₃ O ₃ S	203,23	20,68	-	15,78	20,79	-	15,63
(CH ₃) ₂ NCO	OC ₂ H ₅	82 e)	120°/0,001 d)	C ₇ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	217,26	19,34	-	14,76	19,41	-	14,44
C ₆ H ₅ CO	SCH ₃	73	Smp. 90-91° e)	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃ S ₂	252,32	11,10	-	25,42	11,27	-	25,32
C ₆ H ₅ SO ₂	SCH ₃	72	Smp. 117-119° e)	C ₉ H ₆ N ₂ O ₃ S ₃	288,38	9,72	-	33,36	9,75	-	33,26
C ₂ H ₅ OCO	SCH ₃	47	Smp. 67-68° f)	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ S ₂	220,28	12,72	-	29,12	12,56	-	29,57
(CH ₃) ₂ NCO	SCH ₃	76 e)	125°/0,001 d)	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ S ₂	219,29	19,16	-	29,24	19,15	-	29,29
(CH ₃ O) ₂ P(S)	OCH ₃	70	104-106°/0,005	C ₅ H ₉ N ₂ O ₄ PS ₂	256,25	10,93	12,11	25,03	10,66	12,08	24,92
(CH ₃ O) ₂ P(S)	OC ₂ H ₅	30	117°/0,01 (Zers.)	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₂	270,28	10,37	11,48	23,72	10,27	11,51	23,49
(CH ₃ O) ₂ P(S)	OC ₃ H ₇ (<i>tt</i>)	52	131-132°/0,008	C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS ₂	284,30	9,85	10,92	22,55	9,72	11,17	22,28
(CH ₃ O) ₂ P(S)	OC ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	70	113-114°/0,005	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS ₂	284,30	9,85	10,92	22,55	9,55	10,92	22,59
(CH ₃ O) ₂ P(S)	OC ₄ H ₉ (<i>tt</i>)	85 e)	Zers.	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ PS ₂	298,33	9,39	10,40	21,50	9,5	10,4	20,8
(CH ₃ O) ₂ P(S)	OC ₂ H ₄ OCH ₃	92 e)	Zers.	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₅ PS ₂	300,30	9,33	10,33	21,36	9,18	9,89	21,22
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OCH ₃	82	115-116°/0,03	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS ₂	284,30	9,85	10,92	22,55	9,91	10,84	22,43
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₂ H ₅	91	115°/0,01	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ PS ₂	298,33	9,39	10,40	21,50	9,40	10,43	21,77
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₃ H ₇ (<i>tt</i>)	94	128-130°/0,05	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₂	312,36	8,97	9,94	20,53	8,83	10,12	20,53
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	84	115°/0,04	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₂	312,36	8,97	9,94	20,53	8,76	9,74	20,56
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₄ H ₉ (<i>tt</i>)	65	131-132°/0,03	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₄ PS ₂	326,39	8,58	9,51	19,65	8,65	9,49	19,60
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₄ H ₉ (<i>iso</i>)	71	130-131°/0,015	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₄ PS ₂	326,39	8,58	9,51	19,65	8,85	9,56	19,42
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₄ H ₉ (<i>sec</i>)	50 e)	Zers.	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₄ PS ₂	326,39	8,58	9,51	19,65	8,8	9,9	19,1
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₅ H ₁₁ (<i>tt</i>)	75	137°/0,002	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₄ PS ₂	340,41	8,23	9,12	18,84	8,05	9,12	18,81
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₅ H ₁₁ (<i>tt</i>)	67	156°/0,002	C ₁₂ H ₂₃ N ₂ O ₄ PS ₂	354,44	7,90	8,76	18,09	7,74	8,74	17,80
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₂ H ₄ OCH ₃	94	142°/0,015	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₅ PS ₂	328,36	8,53	9,45	19,53	8,57	9,24	19,30
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	96 e)	140°/0,005 d)	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₅ PS ₂	342,39	8,18	9,06	18,73	8,22	9,03	18,67
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	OC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	92	140-142°/0,2	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₅ PS ₂	356,41	7,86	8,71	17,99	7,87	8,65	17,86
(<i>iso</i> -C ₃ H ₇ O) ₂ P(S)	OCH ₃	88	116°/0,015	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₂	312,36	8,98	9,94	20,54	8,77	10,03	20,51
(CH ₃ OC ₂ H ₄ O) ₂ P(S)	OCH ₃	83 e)	150°/0,002 d)	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₆ PS ₂	344,36	8,13	9,01	18,62	7,85	9,01	18,51
(ClC ₂ H ₃ O) ₂ P(S)	OCH ₃	72	135°/0,005 d)	C ₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ PS ₂	353,20	7,94	8,79	18,16	7,83	8,82	18,28

Cl 30,08

Cl 30,16

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{P(S)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	OCH ₃	94 ^e)	-	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₃ PS ₂	254,28	11,02	12,20	25,22	11,1	11,7	24,9
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)	OCH ₃	63 ^e)	-	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₆ PS	268,24	10,44	11,57	11,95	10,38	11,08	11,88
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)	OC ₂ H ₅	79 ^e)	-	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₅ PS	282,27	9,92	10,99	11,36	10,00	10,60	11,62
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)	OC ₂ H ₇ (<i>iso</i>)	85 ^e)	-	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₅ PS	296,29	9,45	10,47	10,82	9,51	10,29	11,18
(ClC ₂ H ₄ O) ₂ P(O)	OCH ₃	77 ^e)	-	C ₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₆ PS	337,16	8,31	9,20	9,51	8,6	8,9	9,5
(CH ₃ O) ₂ P(S)	SCH ₃	37	140-142°/0,02 (Zers.)	C ₅ H ₉ N ₃ O ₃ PS ₃	272,32	10,28	11,39	35,33	10,40	10,94	35,03
(CH ₃ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₅	95 ^e)	125°/0,001 ^d)	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₃ PS ₃	286,34	9,79	10,84	33,54	9,72	10,70	33,52
(CH ₃ O) ₂ P(S)	SC ₃ H ₇ (<i>nz</i>)	90 ^e)	125°/0,001 ^d)	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₃ PS ₃	300,37	9,33	10,33	32,04	9,33	10,46	32,19
(CH ₃ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₄ OCH ₃	92 ^e)	140°/0,005 ^d)	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS ₃	316,37	8,86	9,81	30,41	8,84	9,62	30,38
(CH ₃ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	97 ^e)	140°/0,001 ^d)	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₄ PS ₃	330,40	8,48	9,39	29,11	8,41	9,21	29,11
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SCH ₃	86	124°/0,02	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₃ PS ₃	300,37	9,32	10,32	32,05	9,12	10,50	31,79
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₆	90	133-134°/0,01	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS ₃	314,40	8,91	9,87	30,59	8,88	9,87	30,26
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SC ₃ H ₇ (<i>nz</i>)	95 ^e)	125°/0,001 ^d)	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₃ PS ₃	328,42	8,53	9,45	29,29	8,50	9,47	29,17
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SC ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	87	126-127°/0,008	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₃ PS ₃	328,42	8,53	9,45	29,29	8,59	9,54	29,33
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₄ OCH ₃	92 ^e)	140°/0,005 ^d)	C ₉ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₃	344,42	8,13	9,01	27,92	8,23	8,90	28,02
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	96 ^e)	145°/0,005 ^d)	C ₁₀ H ₁₉ N ₂ O ₄ PS ₃	358,45	7,81	8,66	26,84	7,96	8,77	26,96
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)	SC ₂ H ₄ OC ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	97 ^e)	140°/0,01 ^d)	C ₁₁ H ₂₁ N ₂ O ₄ PS ₃	372,48	7,52	8,33	25,83	7,47	8,47	25,65
<i>so</i> -C ₆ H ₇ O) ₂ P(S)	SCH ₃	85	Smp. 50-51° ^f)	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₃ PS ₃	328,42	8,53	9,45	29,29	8,61	9,42	29,33
ClC ₂ H ₄ O) ₂ P(S)	SCH ₃	94 ^e)	-	C ₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₃ PS ₃	369,27	7,58	8,40	26,05	7,4	8,2	26,0
						Cl19,20				Cl19,1	
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{P(S)} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	SCH ₃	79 ^e)	-	C ₁₁ H ₁₃ N ₂ O ₂ PS ₃	332,41	8,43	9,34	28,94	8,4	9,4	29,2
$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{P(S)} \\ \\ \text{CH} \end{matrix}$	SCH ₃	95 ^e)	-	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₂ PS ₃	271,34	10,33	11,44	35,45	10,58	11,15	35,58
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)	SCH ₃	91 ^e)	-	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS ₂	284,30	9,85	10,92	22,55	10,00	10,99	22,58
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)	SC ₂ H ₅	93 ^e)	-	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₄ PS ₂	298,33	9,39	10,40	21,50	9,59	10,10	21,40
(ClC ₂ H ₄ O) ₂ P(O)	SCH ₃	78 ^e)	-	C ₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ PS ₂	353,20	7,93	8,79	18,16	7,87	8,44	18,18
						Cl20,08				Cl19,76	

a) Aus Alkohol/Wasser. b) Aus Essigester. c) Rohausbeute. d) Molekulardestillation. e) Aus Methanol. f) Aus Methanol/Wasser. g) Rückstand nach versuchter Destillation.

Tabelle 4. 2'-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-carbonsäurehydrazide **6**

Alkyl in 6	R in 6	Me- thode	Ausb. % aus ^e)	Krist. aus ^e)	Smp.	Summenformel	Mol- Gew.	Analysen					
								Ber. (%)			Gef. (%)		
								N	P	S	N	P	S
CH ₃	H	B	31	Eg/PÄ	69-70°	C ₈ H ₆ N ₂ O ₃ PS	184,15	15,21	16,82	17,41	15,08	17,03	17,67
CH ₃	CH ₃	B	66	MeOH/ H ₂ O	93-94° ^{b)}	C ₄ H ₁₁ N ₂ O ₃ PS	198,19	14,13	15,65	16,17	14,32	15,63	16,16
CH ₃	C ₂ H ₅	B	65 ^{e)}	ölig									
CH ₃	CH ₂ Cl	F	95 ^{e)}	ölig									
CH ₃	CH ₂ OCH ₃	B	35 ^{e)}	ölig									
CH ₃	CH ₂ SCH ₃	B	64 ^{e)}	ölig									
C ₂ H ₅	H	d)	82	-	95-97°	C ₃ H ₁₃ N ₂ O ₃ PS	212,22	13,20	14,59	15,11	13,1	14,4	14,9
C ₂ H ₅	CH ₃	e)	65	MeOH/ H ₂ O	80-81° ^{f)}	C ₆ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	226,30	12,38	13,71	14,17	12,51	13,98	14,04
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	B	90 ^{e)}	ölig									
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	B	87 ^{e)}	ölig									
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ (<i>iso</i>)	B	56	MeOH	83-85°	C ₉ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	268,32	10,44	11,57	11,95	10,52	11,54	12,27
C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	F	75	CCl ₄ /PÄ	51-52°	C ₆ H ₁₄ ClN ₂ O ₃ PS	260,69	10,74	11,90	12,30	10,91	11,92	12,58
											Cl 13,60		
C ₂ H ₅	CHCl ₂	F	95 ^{e)}	ölig									
C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₃	B	60	Eg/PÄ	63-65°	C ₇ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	256,27	10,93	12,11	12,52	11,04	12,15	12,81
C ₂ H ₅	CH ₂ SCH ₃	B	86 ^{e)}	ölig									
C ₂ H ₅	C ₄ H ₅	F ^{e)}	87	MeOH/ H ₂ O	108-109° ^{b)}	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₃ PS	288,32	9,72	10,74	11,12	9,80	10,82	11,29

a) Abkürzungen: Eg = Essigester, PÄ = Petroläther. b) Lit.: Smp. 96-97° [10]. c) Rohausbeute. d) Mit Ameisensäure, s. exp. Teil. e) Mit Acetanhydrid, s. exp. Teil. f) Lit.: Smp. 75-76° [10]. g) In Benzol mit Fyridin. h) Lit.: Smp. 102-103° [10].

Tabelle 5. 3-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-5-substit.-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one 8

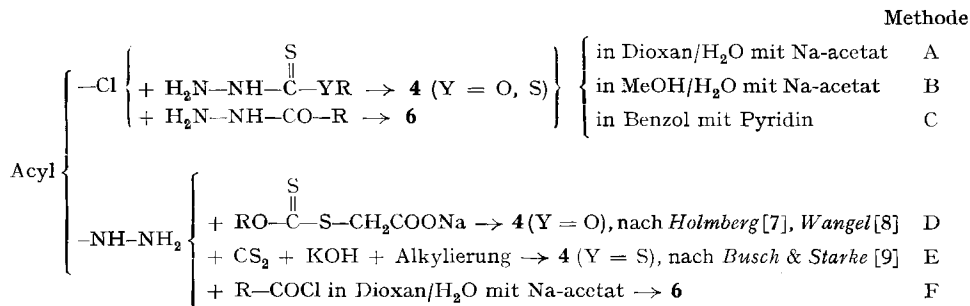
Alkyl in 8	R in 8	Ausb. %	Sdp./Torr Mol. dest.	Summenformel	Mol- Gew.	Analysen					
						Ber. (%)			Gef. (%)		
						N	P	S	N	P	S
CH ₃	H	15	100°/0,02	C ₄ H ₇ N ₂ O ₄ PS	210,16	13,33	14,77	15,26	13,40	14,76	15,51
CH ₃	CH ₃	42	Smp. 40-41° ^{a)}	C ₅ H ₉ N ₂ O ₄ PS	224,18	12,50	13,84	14,30	12,22	13,70	14,15
CH ₃	C ₂ H ₅	55	100°/0,02	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS	238,21	11,76	13,02	13,46	11,75	13,28	13,76
CH ₃	CH ₂ Cl	43	120°/0,04	C ₃ H ₆ ClN ₂ O ₄ PS	258,63	10,84	12,00	12,40	10,67	12,29	12,62
					Cl13,71						Cl13,70
CH ₃	CH ₂ OCH ₃	40	100°/0,02	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₅ PS	254,21	11,02	12,21	12,61	10,78	12,32	12,67
CH ₃	CH ₂ SCH ₃	70 ^{d)}	Zers.	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₂	270,28	10,37	11,48	23,72	10,1	11,5	23,5
C ₂ H ₅	H	75	101-102°/0,01 ^{e)}	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS	254,21	11,76	13,02	13,46	11,57	13,56	13,43
C ₂ H ₅	CH ₃	83	100°/0,02	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₄ PS	252,24	11,10	12,30	12,70	10,97	12,30	12,84
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85	105°/0,01	C ₈ H ₁₅ N ₂ O ₄ PS	266,27	10,52	11,66	12,04	10,24	11,61	12,25
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇ (<i>iso</i>)	75	100°/0,07	C ₈ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	280,29	10,00	11,07	11,44	9,73	11,03	11,53
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ (<i>iso</i>)	86	105°/0,01	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₄ PS	294,32	9,52	10,55	10,89	9,30	10,28	11,14
C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	72	90°/0,01	C ₇ H ₁₂ ClN ₂ O ₄ PS	286,69	9,77	10,82	11,18	9,5	10,6	11,2
						Cl12,37					Cl12,5
C ₂ H ₅	CHCl ₂	50	Smp. 59-60° ^{a)}	C ₇ H ₁₁ Cl ₂ N ₂ O ₄ PS	321,14	8,73	9,67	9,98	8,74	9,53	10,01
						Cl22,08					Cl22,02
C ₂ H ₅	CH ₂ OCH ₃	87	110°/0,02	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₅ PS	282,26	9,92	10,99	11,36	9,79	11,01	11,48
C ₂ H ₅	CH ₂ SCH ₃	77	115°/0,01	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ PS ₂	298,33	9,39	10,40	21,50	9,08	10,59	21,28
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	30 ^{d)}	160°/0,07 ^{d)}	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₄ PS	314,30	8,91	9,87	10,20	8,67	9,52	9,86

a) Aus Methanol. b) Rohsauberte. c) Gewöhnliche Hochvakuum-Destillation. d) Teilweise Zersetzung bei der Destillation.

2(3*H*)-onen (5) umsetzen²⁾. Dabei ist kein Zusatz von Mitteln nötig, die entweder entstehende HCl binden (z. B. Pyridin) oder zunächst mit 4 ein Salz bilden (z. B. NaOH).

Ähnlich verläuft dieser Ringschluss bei den thiophosphorylierten Carbonsäurehydrazid-Derivaten 6. Phosgen allein führt hier allerdings unter Abspaltung des Thiophosphorsäure-Restes zu 3-*un*substituierten 1,3,4-Oxadiazol-2(3*H*)-onen 7 [5]; in Gegenwart von Pyridin entstehen dagegen 3-thiophosphorylierte 1,3,4-Oxadiazol-2(3*H*)-one 8³⁾.

Die in den Tab. 1, 2 und 4 zusammengestellten Zwischenverbindungen der Typen 4 und 6 werden nach folgenden Methoden hergestellt:



Die aus 4 mit Phosgen erhaltenen 3-Acyl-5-alkoxy- und 3-Acyl-5-alkylthio-1,3,4-thiadiazol-2(3*H*)-one (5) sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die 3-Thiophosphoryl- und 3-Phosphoryl-Verbindungen (5, Acyl = >P(S)- bzw. >P(O)-) wirken insektizid, akarizid und nematizid. Die P(O)-Verbindungen sind wenig stabil; sie lassen sich nicht destillieren und zersetzen sich bei Raumtemperatur im Lauf einiger Tage.

Die aus 6 mit Phosgen und Pyridin erhaltenen, insektizid und akarizid wirksamen 3-(Dialkoxy-phosphinothiyl)-5-substit.-1,3,4-oxadiazol-2(3*H*)-one (8) (Tab. 5) sind unter den Bedingungen praktischer Pestizid-Anwendung zu wenig beständig.

Die Mikroanalysen verdanke ich unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Dr. H. Wagner). Wiederum stand mir Herr H. Brunner im Experimentellen tatkräftig zur Seite.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind nicht korrigiert.

1. Ausgangsverbindungen. - 1.1. Nach bekannten Verfahren wurden hergestellt: O, O-Dialkyl-dithiophosphorsäuren aus P₂S₅ und Alkoholen nach [11], O, O-Bis-(2-chloräthyl)-dithiophosphorsäure nach [12]. Thiophosphorsäure-O, O-dialkylester-chloride durch Chlorieren von O, O-Dialkyl-dithiophosphorsäuren nach [13]. Phosphorsäure-dialkylester-chloride durch Chlorieren von Dialkylphosphiten nach [14], Phosphorsäure-bis-(2-chloräthyl)-ester-chlorid durch Chlorieren von Tris-(2-chloräthyl)-phosphit nach [15]. Benzol-thiophosphorsäure-O-alkylester-chloride nach [16]. Methanthiophosphorsäuredichlorid nach [17], Methanthiophosphorsäure-O-alkylester-chloride nach [18]. Thiophosphorsäure-O, O-dialkylester-hydrazide und Thiophosphorsäure-O-alkylester-hydrazide nach [10]. Thio- und Dithio-carbazinsäure-alkylester nach [3]. Carbazinsäure-äthylester nach [19].

²⁾ Soweit es sich um phosphorhaltige Verbindungen handelt, ist dieser Ringschluss durch Patente geschützt [4].

³⁾ Auf anderem Weg hergestellte Verbindungen dieser Art sind kürzlich in einer Patentschrift beschrieben worden [6].

1.2. *4,4-Dimethyl-semicarbazid*. Zur Lösung von 100 g (2 Mol) Hydrazinhydrat in 200 ml Wasser tropfte man unter Rühren bei 20° 108 g (1 Mol) N,N-Dimethylcarbaminsäurechlorid, engte im RV.⁴⁾ bei 50° zum Sirup ein und verrührte mit 400 ml abs. Alkohol. Ausgefälltes Hydrazinhydrochlorid wurde abfiltriert und die alkoholische Lösung eingedampft. Der Rückstand von 103 g öligem, gelegentlich kristallisierendem rohem 4,4-Dimethyl-semicarbazid wurde für die Weiterumsetzung nach Methode E verwendet.

Wässrige Lösung zur Weiterumsetzung nach Methode D: Zur Lösung von 50 g (1 Mol) Hydrazinhydrat in 150 ml Wasser tropfte man bei 10–20° gleichzeitig 108 g (1 Mol) N,N-Dimethylcarbaminsäurechlorid und 200 ml 20proz. NaOH und liess 1 Std. bei 20° stehen.

2. Zwischenprodukte 4 und 6 (Tab. 1, 2 und 4). – 2.1. *Allgemeine Methoden*. Die folgenden, grundsätzlich im 1-Mol-Maßstab gehaltenen Angaben sind bloss Richtlinien. Modifizierungen, die sich beispielsweise aus Gründen der Löslichkeit oder Beständigkeit ergaben, können bei der Vielzahl hergestellter Verbindungen nicht einzeln aufgeführt werden.

Methode A: Eine Lösung von 1 Mol Thio- oder Dithio-carbazinsäure-alkylester in 250 ml Dioxan wurde mit einer Lösung von 175 g (1,28 Mol) krist. Na-acetat in 250 ml Wasser versetzt. Bei 5–15° tropfte man unter starkem Rühren 1,05–1,1 Mol Carbonsäurechlorid zu, rührte 1 Std. bei Raumtemp., versetzte mit 500 ml Wasser, kühlte auf 0°, filtrierte ausgeschiedene Kristalle ab und kristallisierte um.

Methode B: Eine Lösung von 1 Mol Thio- oder Dithio-carbazinsäure-alkylester oder Carbonsäurehydrazid in 250 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 175 g (1,28 Mol) krist. Na-acetat in 250 ml Wasser versetzt. Bei 40° tropfte man unter starkem Rühren 1 Mol Thiophosphorsäure-O,O-dialkylester-chlorid oder Thiophosphorsäure-O-alkylester-chlorid zu und rührte 4 Std. bei 40°. Dann versetzte man mit 500 ml Wasser und kühlte. Wenn sich Kristalle abschieden, wurden sie abfiltriert und umkristallisiert. Andernfalls wurde das Methanol im RV. abdestilliert. Gegebenenfalls jetzt abgeschiedene Kristalle wurden abfiltriert und umkristallisiert. Ausgeschiedene Öle wurden ausgeäthert. In einigen Fällen, wo keine Abscheidung auftrat, wurde ebenfalls ausgeäthert. Durch Ausäthern isolierte Öle kristallisierten häufig. Andernfalls wurden sie durch Umlösen gereinigt: unter Kühlung in 250 ml 4N NaOH gelöst, ungelöste Anteile (nicht umgesetztes Thiophosphorsäure-dialkylester-chlorid oder mitgebildeter Thiophosphorsäure-O,O-di-alkyl-S-methylester) je nach Menge durch Ausäthern oder durch Tierkohlefiltration entfernt, klare alkalische Lösung mit konz. Salzsäure wieder angesäuert und ölig ausgeschiedenes Produkt erneut ausgeäthert.

Methode C: Zur Lösung oder Suspension von 1 Mol Thio- oder Dithio-carbazinsäure-alkylester und 85 g (1,07 Mol) Pyridin in 750 ml wasserfreiem Benzol tropfte man unter starkem Rühren bei 10–20° 1 Mol Phosphorsäure-dialkylester-chlorid, rührte 2 Std. bei 20° und tropfte 300 ml 1N Salzsäure zu. Wenn sich hier eine Fällung bildete, wurde sie abfiltriert und umkristallisiert. Andernfalls wurde die Benzolschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Kristallin abgeschiedene Produkte wurden abfiltriert und umkristallisiert, Öle wurden ausgeäthert und wie bei Methode B gereinigt.

Methode D: Eine Lösung von 100 g (1,06 Mol) Chloressigsäure in 100 ml Wasser wurde bei 0° mit einer Lösung von 60 g (0,56 Mol) Soda in 125 ml Wasser neutralisiert und bei Raumtemp. zu einer Lösung oder Anschlammung von 1,2 Mol K-alkyl-xanthogenat in 150–200 ml Wasser getropft. Nach 2–4 Std. wurde bei 20–35° 1 Mol Carbonsäurehydrazid, Sulfonsäurehydrazid, Carbazinsäure-äthylester, 4,4-Dimethyl-semicarbazid, Thiophosphorsäure-O,O-dialkylester-hydrazid oder Thiophosphorsäure-O-alkylester-hydrazid entweder in Substanz (sofern wasserlöslich) zugesetzt oder als wässrige Lösung oder gelöst in 250 ml Methanol zugetropft. Nach 2–4 Std. Rühren wurden aus nur-wässrigen Lösungen abgeschiedene Produkte abfiltriert und umkristallisiert. Aus methanolisch-wässrigen Lösungen wurde das Methanol im RV. abdestilliert. Kristallin abgeschiedene Produkte wurden abfiltriert und umkristallisiert, Öle wurden ausgeäthert und wie bei Methode B gereinigt.

Methode E. – a) *Mit Isolierung des Acyl-NH-NH-CSSK-Salzes*: In eine Lösung von 60 g (1,07 Mol) KOH in 400–600 ml abs. Alkohol wurde bei 20° 1 Mol Carbonsäurehydrazid, Sulfonsäurehydrazid, Carbazinsäureäthylester, 4,4-Dimethyl-semicarbazid, Thiophosphorsäure-O,O-

⁴⁾ RV. = Rotationsverdampfer.

dialkylester-hydrazid oder Thiophosphorsäure-O-alkylester-hydrazid eingetragen bzw. zugetropft. Bei 20–30° tropfte man 85–100 g (1,12–1,3 Mol) Schwefelkohlenstoff zu. Nach 1–4 Std. Rühren bei 20° wurde ausgeschiedenes K-salz abfiltriert, mit Äther gewaschen, in Methanol gelöst oder suspendiert und bei 20° mit Alkyljodid in 10–30proz. Überschuss 4–24 Std. alkyliert. Nach Abdampfen des Methanols wurde mit Wasser versetzt, zurückbleibende Kristalle abfiltriert und umkristallisiert bzw. ausgeschiedene Öle ausgeäthert.

b) *Direkt*: In einer Lösung von 60 g (1,07 Mol) KOH in 600–800 ml Methanol oder Äthanol wurden Hydrazid-Verbindung und Schwefelkohlenstoff wie oben umgesetzt. Dann tropfte man 1,1–1,3 Mol Alkyljodid oder Alkylbromid zu und hielt 4–24 Std. bei 20. bzw. bei 30–35°. Aufarbeitung wie oben.

Methode F: Eine Lösung von 1 Mol Thiophosphorsäure-O, O-dialkylester-hydrazid in 250 ml Dioxan wurde mit einer Lösung von 175 g (1,28 Mol) krist. Na-acetat in 250 ml Wasser versetzt. Bei 5–15° tropfte man unter starkem Rühren 1 Mol Carbonsäurechlorid zu, rührte 1 Std. bei 0–10° und versetzte mit 500 ml Eiswasser. Ausgeschiedene Kristalle wurden abfiltriert und umkristallisiert, ausgeschiedene Öle ausgeäthert. Die Ätherphase wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei gewaschen, getrocknet und eingedampft; mitextrahiertes Dioxan wurde ebenfalls abgedampft.

2.2. *2'-(Diäthoxy-phosphinothioyl)-formhydrazid*: 92 g (0,5 Mol) Thiophosphorsäure-O, O-diäthylester-hydrazid und 80 g (0,75 Mol) 85proz. Aneisensäure wurden 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Man setzte 80 ml Wasser zu, kühlte auf 0° und filtrierte die ausgeschiedenen Kristalle ab (s. Tab. 4).

2.3. *2'-(Diäthoxy-phosphinothioyl)-acetylhydrazid*: Zur Lösung von 370 g (2 Mol) Thiophosphorsäure-O, O-diäthylester-hydrazid in 700 ml Benzol tropfte man 250 g (2,4 Mol) Acetanhydrid, wobei die Temp. auf 60° stieg. Man hielt 2 Std. bei 60°, destillierte das Benzol im RV. ab und verrührte den Rückstand mit 350 ml Wasser. Die verbleibenden Kristalle wurden abfiltriert und umkristallisiert (s. Tab. 4).

3. 3-Acyl-5-alkoxy- und -5-alkylthio-1,3,4-thiadiazol-2(3H)-one 5 (Tab. 3). – In eine Lösung oder Suspension von 1 Mol 3-Acyl-thio- oder -dithio-carbazinsäure-alkylester in 800–1000 ml wasserfreiem Benzol leitete man bei 10–20° 130–150 g (1,3–1,5 Mol) Phosgen ein (oder tropfte eine entsprechende Menge ca. 30proz. benzolische Phosgenlösung zu), rührte 1–16 Std. bei Raumtemp., erwärmte und kochte 1–2 Std. unter Rückfluss, destillierte das Benzol im RV. ab und verrührte den Rückstand mit Wasser. Ausgeschiedene Kristalle wurden abfiltriert und umkristallisiert, Öle ausgeäthert, die Ätherphase säurefrei gewaschen, getrocknet, eingedampft und die Öle gegebenenfalls im Hochvakuum destilliert.

4. 3-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-5-substit.-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-one 8 (Tab. 5). – Zu einer Lösung oder Suspension von 1 Mol 2'-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-carbonsäurehydrazid und 200–240 g (2,5–3 Mol) Pyridin in 500–800 ml wasserfreiem Benzol tropfte man unter gutem Rühren bei 5–15° 370–500 g einer 30proz. benzolischen Phosgenlösung (1,12–1,5 Mol) oder leitete eine entsprechende Menge Phosgen ein, rührte 2 Std. bei Raumtemp., tropfte unter Kühlung 800 ml 1 N Salzsäure zu, trennte die Benzolschicht ab, wusch sie mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknete und dampfte ein. Kristalline Rückstände wurden umkristallisiert, ölige im Hochvakuum destilliert.

Anstelle von Phosgen und Pyridin konnte auch das sogenannte Pyridin-Phosgen-Addukt $(\text{Py})_2\text{COCl}_2$ verwendet werden: 105 g (0,38 Mol) $(\text{Py})_2\text{COCl}_2$ wurden in 250 ml wasserfreiem Benzol suspendiert. Unter Rühren wurde 0,25 Mol 2'-(Dialkoxy-phosphinothioyl)-carbonsäurehydrazid eingetragen. Dabei stieg die Temperatur auf 40°. Nach 2 Std. Rühren bei Raumtemp. wurde wie oben aufgearbeitet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Rüfenacht, *Helv. 55*, 1979 (1972).
- [2] K. Rüfenacht, *Helv. 55*, 1187 (1972).
- [3] K. Rüfenacht, *Helv. 55*, 1178 (1972).
- [4] K. Rüfenacht, *Agripat SA*, Basel, Schweiz. Pat. 458 368 (1968).
- [5] K. Rüfenacht, *Helv. 55*, 1174 (1972).

- [6] *B. G. van den Bos, J. Meltzer & M. J. Handele, N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken*, Eindhoven, Franz. Pat. 1 587 961 (1970), Deutsche Offenlegungsschrift 1 795 400 (1972).
- [7] *B. Holmberg*, J. prakt. Chem. [2] 84, 634 (1911).
- [8] *J. Wangel*, Arkiv Kemi 7, 431 (1950); Chem. Abstr. 44, 6818d (1950).
- [9] *M. Busch & M. Starke*, J. prakt. Chem. [2] 93, 49 (1916).
- [10] *H. Tolkmith*, J. Amer. chem. Soc. 84, 2097 (1962).
- [11] *G. Schrader*, in *K. Sasse*, «Organische Phosphorverbindungen», Band 12/2 der «Methoden der Organischen Chemie» (*Houben-Weyl*), 4. Aufl., Seite 685, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1964.
- [12] *N. I. Zemlyanskii & I. V. Muravev*, Z. obšč. Chim. 34, 98 (1964); Chem. Abstr. 60, 10577b (1964).
- [13] *J. H. Fletcher, J. C. Hamilton, I. Hechenbleikner, E. I. Hoegberg, B. J. Sertl & J. T. Cassaday*, J. Amer. chem. Soc. 72, 2461 (1950).
- [14] *H. McCombie, B. C. Saunders & G. J. Stacey*, J. chem. Soc. 1945, 380.
- [15] *M. I. Kabachnik & P. A. Rossiiskaya*, Chem. Abstr. 42, 7242c (1948).
- [16] *G. Schrader*, «Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester», 3. Aufl., Seite 275, Verlag Chemie GmbH., 1963.
- [17] *R. Cölln & G. Schrader, Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, Belg. Pat. 591 221 (1960).
- [18] *F. W. Hoffmann, D. H. Wadsworth & H. D. Weiss*, J. Amer. chem. Soc. 80, 3945 (1958).
- [19] *N. Rabjohn & H. D. Barnstorff*, J. Amer. chem. Soc. 75, 2259 (1953); *O. Diels*, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 2183 (1914).

8. NMR.-Investigation of the Formaldehyde Addition and Oligomerisation Equilibria in the System Formaldehyde/Water/Acetic Acid/Hydrochloric Acid

by **T. M. Gorrie, S. Kalyana Raman, H. K. Rouette** and **Heinrich Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(16. V. 72)

Summary. – An NMR. investigation of the state of formaldehyde in acidic solutions has been carried out. Solutions of $\text{DCl}/\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{COOD}$ containing two sources of formaldehyde, i.e. para-formaldehyde (I) and trioxane (II), were used for this purpose. In systems I and II the effect of various $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{COOD}$ ratios, at a constant DCl concentration, was studied, while for II the effect of changing DCl concentration was also investigated. The results show that in aqueous solution, formaldehyde exists primarily as the monomeric and linear oligomeric forms of methylene glycol. Reducing the amount of D_2O (at constant DCl concentration), while increasing the CD_3COOD content, results in an increase in the polymeric species and in trioxane. In addition, substitution of water by acetic acid results in systems that are catalytically more active than aqueous solutions of the same hydrochloric acid concentration. Along with the usual polymer-monomer equilibria which exist in such solutions, side reactions of methylene glycol with the hydrochloric acid present also occur to a small extent, e.g. acetylation, substitution of OH by Cl and the *Cannizzaro* reaction. It is suggested that these findings will result in a better understanding of the formaldehyde crosslinking reactions in cotton cellulose.

1. Introduction. – Since formaldehyde (1) is a very reactive electrophilic species, it is not surprising that, in aqueous solutions, the equilibrium (1) with water strongly favours the hydrate, methylene glycol (2). The equilibrium has been investigated by *Bieber & Triimpler* [1], *Illiceto* [2], *Bell* [3], and *Schecker & Schulz* [4] and an equilibrium constant K' of 4.1×10^{-4} at 25° [4] was obtained (equation (2)).