

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 17. Mitt.¹:

Zur Oxydation von β -Oxophosphoniumrhodaniden mit Bleitetraacetat

Von

E. Zbiral* und H. Hengstberger

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 20. September 1967)

Die Oxydation von Phosphoniumrhodaniden $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH$ (Alkyl) $CO-CHR_1R_2 SCN^{\ominus}$ mit *PbTA* liefert in Abhängigkeit von den Resten R_1 und R_2 Verbindungen des Typs $R_1R_2C=C=C(SCN)$ (Alkyl) und die daraus durch 1,3-Umlagerung resultierenden Senföle $R_1R_2C(NCS)-C\equiv C$ -Alkyl. Für $R_1=R_2=H$ und $R_1=Cl$, $R_2=C_2H_5$ entsteht fast nur die Allenverbindung. Für $R_1=H$ und $R_2=Alkyl$ isoliert man ein Gemisch aus Allenrhodanid und Acetylenverbindung. Wenn $R_1=R_2=(-CH_2-CH_2-CH_2-)$ oder CH_3 darstellen, kommt es zur ausschließlichen Bildung des Acetylsenföls.

Aus α -Methoxyphosphoniumrhodaniden $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH(OCH_3)CH-CHR_1R_2 SCN^{\ominus}$ erhält man bei der Umsetzung mit *PbTA* $R_1R_2CH-CO-CH(OCH_3)(NCS)$ und $R_1R_2CH-CO-CH(OCH_3)(S-CO-CH_3)$.

The oxidation of phosphoniumrhodanides $(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH$ (Alkyl) $CO-CHR_1R_2 SCN^{\ominus}$ with lead tetraacetate results in the formation of $R_1R_2C=C=C(SCN)$ (alkyl) type compounds, dependent on the substituents R_1 and R_2 sometimes followed by a 1,3-rearrangement to mustard oils $R_1R_2C(NCS)-C\equiv C$ -alkyl. The case $R_1=R_2=H$ and $R_1=Cl$, $R_2=C_2H_5$ yields almost exclusively the allenic compound. With $R_1=H$ and $R_2=alkyl$ a mixture of allene rhodanide and the acetylenic compound is isolated. If R_1

* Herrn Prof. Dr. L. Schmid zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ 16. Mitt.: Elisabeth Werner und E. Zbiral, Angew. Chem. **79**, 899 (1967).

and R_2 stand for $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ or CH_3 , only the mustard oil with an acetylenic group is produced.

Upon the oxidation of $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^\oplus-\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CO}-\text{CHR}_1\text{R}_2$ SCN^- we observed formation of $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OCH}_3)$ (NCS) and $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{OCH}_3)$ (S—CO— CH_3).

In einem Teil einer früheren Arbeit³ wurde bereits über die Oxydation der im Titel angeführten Salze berichtet. Unter Einschaltung von *PbTA* wurde eine Übertragung des Rhodanidions auf das α -C-Atom der eingesetzten Phosphorverbindung beobachtet.

Dabei wird das *PbTA* selbst zum *PbDA* reduziert, während dem SCN^- zwei Elektronen entzogen werden müssen, damit es auf das nucleophile α -C-Atom von **A** transferiert werden kann, wobei **B** entsteht.

Verbindung **B** erleidet dann die schon früher beschriebene Umwandlung in Senföle der allgemeinen Struktur **D**, wobei ein Allenrhodanid **C** als Zwischenstufe formuliert wurde.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Reaktion, bei der Senföle mit komplizierterer Struktur entstehen, auf breiterer Basis zu untersuchen, zumal sich Senföle durch vielfältige biologische Wirkungen auszeichnen.

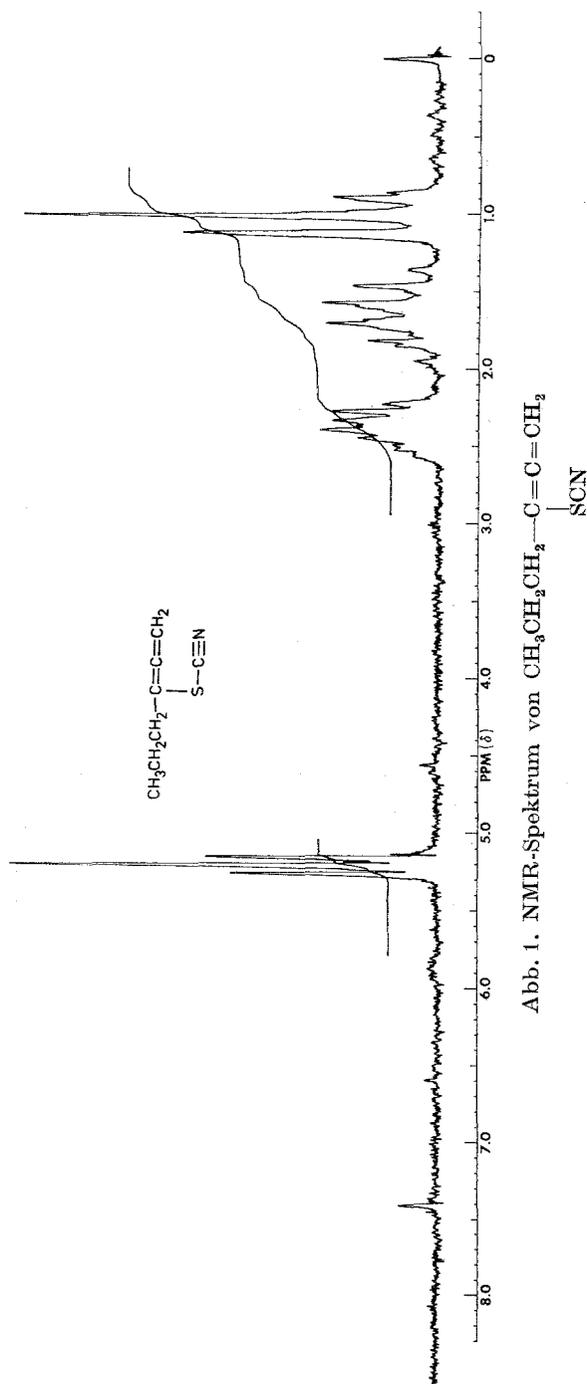
Sehr auffallend für die Bildung der Senföle erschien die notwendige *Copeartige* 1,3-Umlagerung, die von der starr angeordneten allenischen Zwischenstufe **C** zum Endprodukt **D** führen sollte. Unseres Wissens gibt es noch keinen Analogiefall für eine derartige *Cope*-Umlagerung unter den von uns eingehaltenen Temperaturbedingungen.

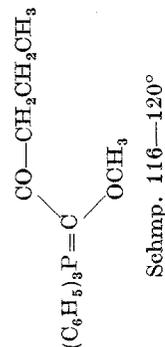
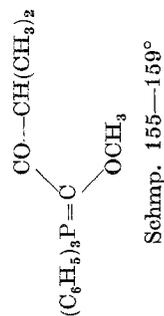
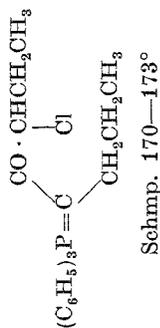
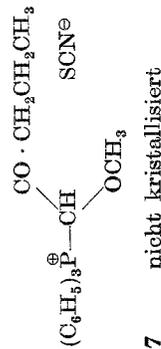
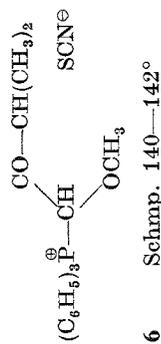
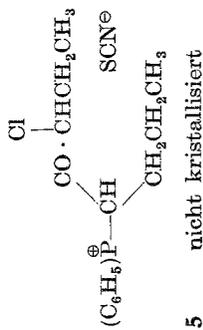
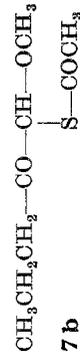
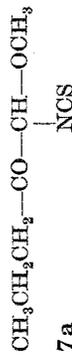
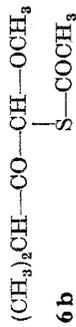
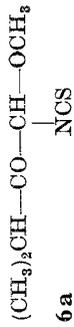
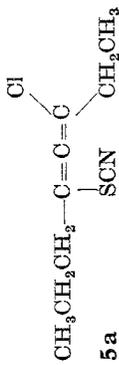
Die Untersuchung dieser Allenrhodanid—Acetylsenföle-Umlagerung erbrachte nun, wie anschließend ausgeführt werden wird, den eindeutigen Beweis sowohl für die Realität der ursprünglich hypothetisch formulierten Zwischenstufe **C**, als auch für die tatsächliche Umlagerungsreaktion von **C** in **D**. Eine Rückumwandlung von **D** in **C** konnten wir nicht beobachten. Wir unterwarfen die in der Tab. angeführten Phosphoniumrhodanide 1—7 bei 0° bis Z. T. der Oxydation mit *PbTA*.

Aus **1** erhielten wir auf diese Weise ein Rohprodukt (**1 a** + **1 b**), welches im IR-Spektrum sich vor allem durch eine nur sehr schwache Absorption für $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (2100 cm^{-1}) (**1 b**) auswies, hingegen eine sehr ausgeprägte scharfe Bande bei 2160 cm^{-1} ($-\text{SCN}$) zeigte. Weiters fiel uns eine markante Absorption bei 1950 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) auf. Bei der chromatographischen Reinigung gelang ohne weiteres die Abtrennung der Komponente **1 b**, welche $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ enthält, von **1 a**, welche das reine Allenrhodanid darstellt. Die Konstitution von **1 a** wird neben dem IR-Spektrum noch sehr eindrucksvoll durch das NMR-Spektrum bestätigt (Abb. 1). Dieses weist sich durch ein Triplet ($J = 3\text{ Hz}$) für die beiden allenischen

³ E. Zbiral, Mh. Chem. **97**, 180 (1966).

⁴ Diese Verbindung konnte nicht isoliert werden.





Protonen aus. Diese Aufspaltung kommt durch die γ -CH₂-Gruppierung (long range-Kopplung) zustande⁵. Unterwirft man **1 a** einer Destillation (im Kugelrohr, 80° C), und untersucht das Destillat anschließend dünn-schichtchromatographisch, so läßt sich wieder eindeutig die Anwesenheit von geringen Mengen **1 b** erkennen. Daraus kann man schließen, daß die Umlagerung von **1 a** in **1 b** thermisch bewirkt wird. Bei Zimmertemperatur findet sie nicht statt.

Bei einer vergleichenden Betrachtung dieses Ergebnisses mit dem früher erhaltenen², bei welchem ausschließlich das Senföl **4 b** und kein analoges Rhodanid **4 a** isoliert werden konnte, fällt auf, daß bei der Oxydation von **1** ein unsubstituierter CH₃-Rest die CO-Gruppe flankiert, während in **4** das betreffende C-Atom doppelt substituiert ist. Aus diesem Grunde unterwarfen wir auch ein analoges offenkettiges Modell (**3**) der Oxydation und erhielten unsere Vorstellung bestätigt, daß diese Verzweigung offenbar die Aktivierungsbarriere der Umlagerung ins Acetylsenföl beachtlich senkt. Hier erhielten wir nämlich ausschließlich das Senföl (**3 b**). Bei dieser Verbindung zeigt sich auch im IR-Spektrum die Absorption für —C≡C— als deutliche, von der —N=C=S-Frequenz abgehobene Bande (2240 cm⁻¹), während dieselbe in den anderen Fällen nur als Inflexion an der —N=C=S-Bande aufscheint.

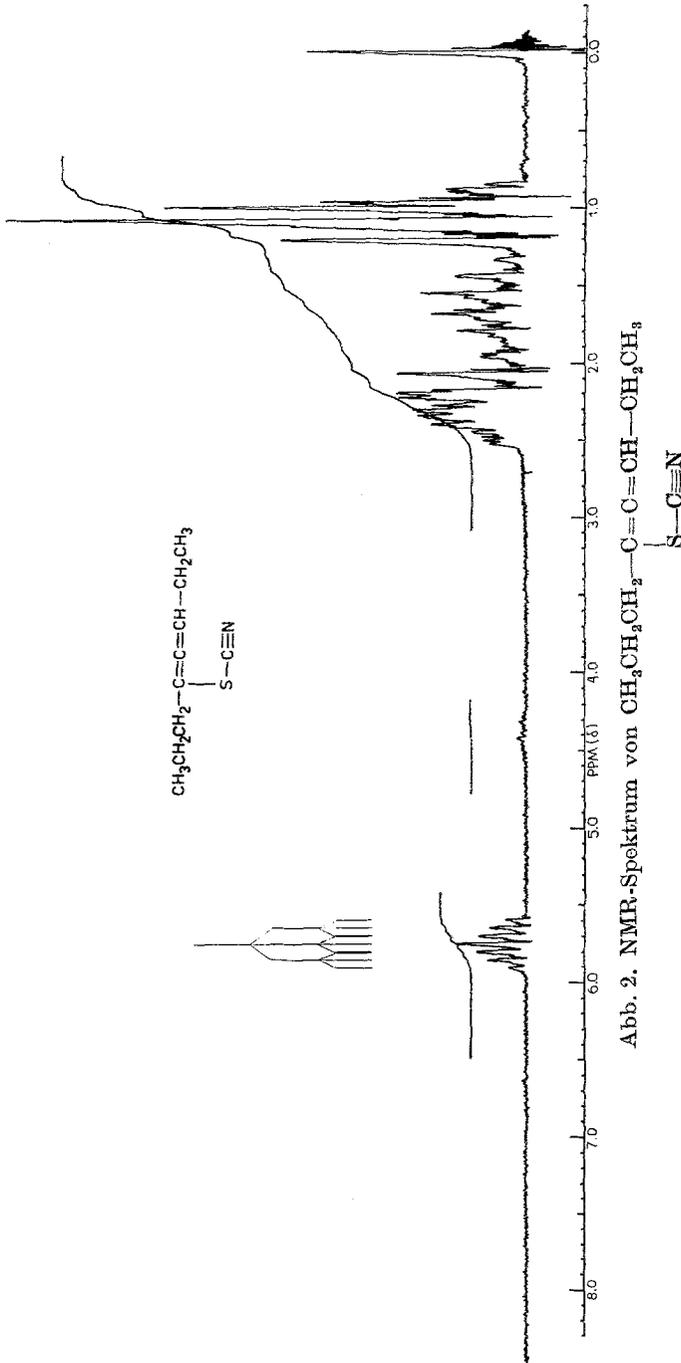
Der Alkylgruppeneinfluß läßt sich noch deutlicher sichtbar machen. Setzt man nämlich zur Oxydation ein Salz ein, in dem nur ein H der CH₃-Gruppe von **1** durch Äthyl substituiert ist (**2**), so entsteht ein Gemisch der Produkte **2 a** und **2 b** in etwa vergleichbaren Mengen. In allen bisher genannten Fällen handelt es sich um Gruppen mit *I*-Effekt, welche die Umlagerung Allenrhodanid—Acetylsenföl begünstigen.

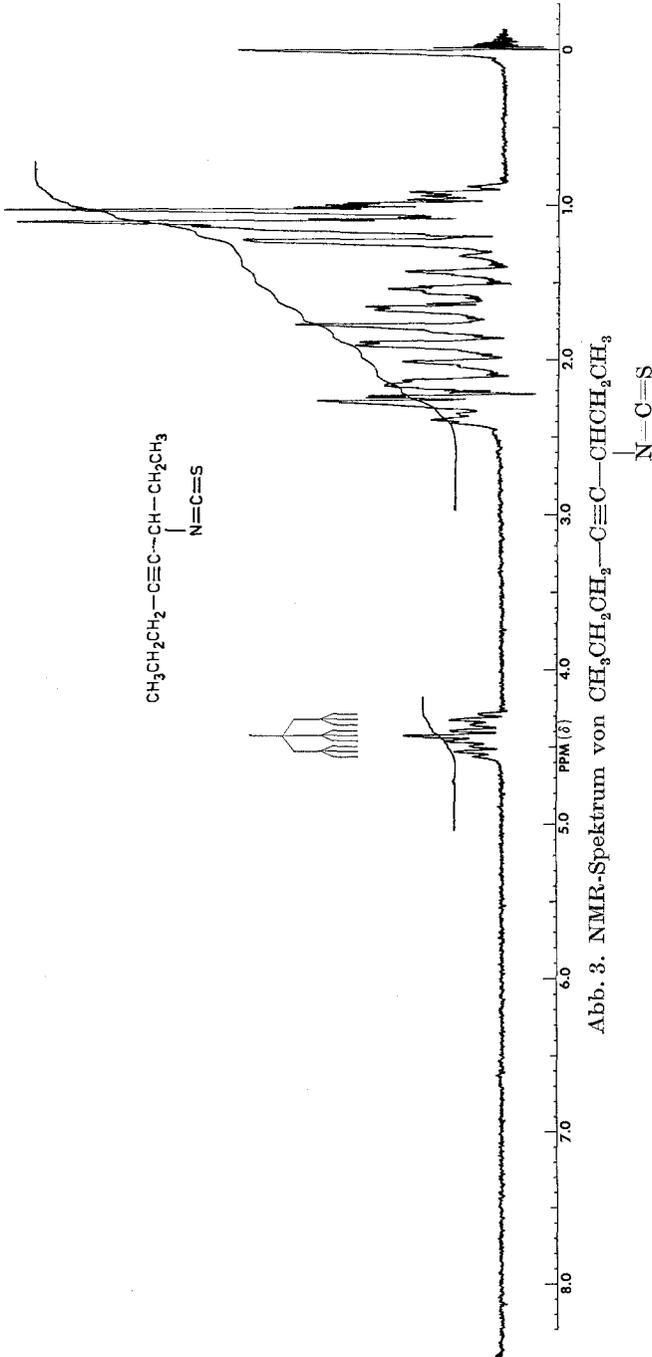
Wenn diese Vorstellung zutreffend ist, dann müßte man annehmen, daß ein Halogen den gegenteiligen Effekt bewirkt. Das ist in der Tat der Fall. Bei der Oxydation von **5** erhält man nur das Allenrhodanid (**5 a**).

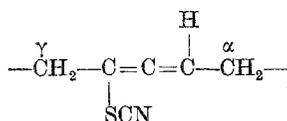
Für alle genannten Produkte ließ sich die Strukturzuordnung auf Grund der IR-Spektren und NMR-spektroskopischen Daten durchführen. Für **4 b** wurde diese auch chemisch schon früher² ermittelt. An dieser Stelle seien noch die NMR-Spektren von **2 a** (Abb. 2) und von **2 b** (Abb. 3) herausgegriffen.

2 a zeichnet sich durch das Vorliegen eines Multipletts für ein olefinisches Proton bei $\delta = 6,75$ ppm aus (Abb. 2). Dieses Aufspaltungsbild läßt sich unschwer als die Überlagerung zweier Kopplungen interpretieren: Einerseits der Wechselwirkung der beiden Protonen der α -CH₂-Gruppe mit dem olefinischen Proton und andererseits der Long-range-Kopplung⁵ der γ -CH₂-Gruppe mit demselben Proton.

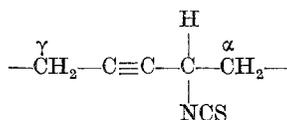
⁵ E. J. Snyder und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1582 (1962).







Für **2 b** (Abb. 3) findet sich das Signal für das eine singuläre Proton neben der Acetylenbindung bei erwartungsgemäß höherer Feldstärke. Auch bei diesem ist sehr gut die Grob-triplett-Aufspaltung (6 Hz) zu erkennen. Jedes dieser Signale erfährt noch eine weitere Tripletterung (2 Hz), welche offenbar ebenso durch eine Long range-Kopplung der γ -CH₂-Protonen mit dem singulären Proton zustande kommt.



Auch für **2 a** ließ sich zeigen, daß dieses nach der Destillation im Kugelrohr wieder zu einem beträchtlichen Teil in **2 b** umgewandelt ist. Hingegen konnten wir keine Anhaltspunkte für die umgekehrte Umwandlung von **2 b** in **2 a** finden.

Die klassische Voraussetzung für eine *Cope*-Umlagerung ist bekanntlich das Vorliegen der Bindungselemente **a=b—c—d—e=f**. Im speziellen Fall der Allylrhodanide hat man sich eine der terminalen Doppelbindungen durch eine Dreifachbindung ersetzt zu denken. Die thermische Umlagerung derselben in Allylsenföle wurde genauer untersucht⁶ und festgestellt, daß die Umwandlung in einem Temperaturbereich von 20 bis 150° erfolgt⁹. Im Hinblick auf dieses Ergebnis ist es bemerkenswert, daß trotz der ausgeprägten Winkelaufweiterungen in den Allenrhodaniden **4** (vgl. Abb. 4) die *Cope*-Umlagerung nicht erschwert ist.

Bei den in Abb. 4 und 5 angeführten Winkeln handelt es sich natürlich um Werte, welche, wie ersichtlich, aus anderen Angaben übernommen werden mußten. Im Falle der Allenrhodanidverbindung, bei welcher sicherlich der Schwefel einen anderen Hybridisierungsgrad, bedingt durch die Nachbarschaft der π -Elektronen, aufweist, wird dieser auch einen etwas veränderten Valenzwinkel zeigen. Dies kann aber keine prinzipielle Änderung des aufgezeigten Problems bedingen.

Vor allem ist bemerkenswert, daß die Umlagerung bereits durch Alkylreste in so deutlicher Weise gefördert wird, während sie durch Halogen inhibiert wird.

⁶ M. Renson, Bull. soc. roy. sci. Liège **29**, 78 (1960); vgl. die hier angeführten früheren Arbeiten.

⁷ R. Bringeland und O. Foss, Acta chem. scand. **12**, 79 (1958).

⁸ Dieser Winkel wurde von ⁷ übernommen.

⁹ A. Illiceto, A. Fava, U. Mazzucato und P. Radici, Gazz. Chim. Ital. **90**, 919 (1960).

Bemerkenswerterweise besteht für die Alkylsubstituentenabhängigkeit der Umlagerung der Allylrhodanide in Allylsenföle⁹ kein so übersichtlicher Zusammenhang wie in den vorliegenden Beispielen für die Umwandlung der Allenrhodanide in Acetylsenföle. Allylrhodanide mit Cl in Stellung 3 (J) lagern sich hingegen ebensowenig um, wie das von uns untersuchte Allenrhodanid 5 a.

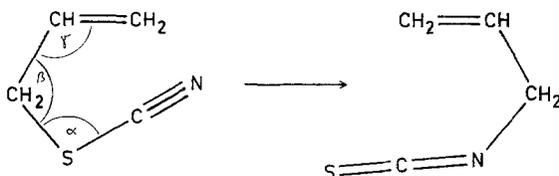


Abb. 4. $\alpha = 99^{\circ 7}$
 $\beta = 109^{\circ}$
 $\gamma = 120^{\circ}$

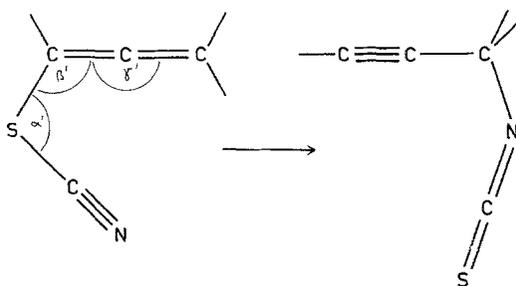
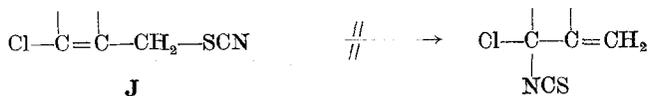


Abb. 5. $\alpha' = 99^{\circ 8}$
 $\beta' = 120^{\circ}$
 $\gamma' = 180^{\circ}$

Eine Deutung für diese Substituenteneffekte können wir zur Zeit nicht geben, zumal noch immer keine befriedigende Interpretation für die Substituentenabhängigkeit der verwandten *Claisen*-Umlagerung von Aryllallyl-äthern möglich ist.



Eine inzwischen an unserem Institut von *P. Schuster* an einer analogen O-Verbindung (Allencyanat) durchgeführter Berechnungsversuch, über den in nächster Zeit ausführlicher berichtet werden soll, unterstützt sehr die Auffassung, daß die Umlagerungsreaktion über ein Ionenpaar abläuft.

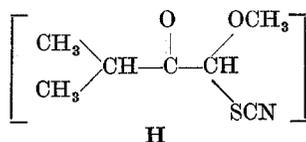
Die Struktur von **6 a** folgt in eindeutiger Weise aus dem IR- und dem NMR-Spektrum. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande für —OCH_3 bei 2825 cm^{-1} , eine sehr starke Absorption für —N=C=S bei 2000 cm^{-1} und eine isolierte CO-Frequenz bei 1735 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum weist sich durch das erwartete Dublett für die beiden CH_3 -Gruppen und das Septett für das zugehörige Methinproton aus. Das Proton des Methoxyl- und NCS-substituierten C zeigt eine chemische Verschiebung von $\delta = 5,04$.

6 a setzt sich mit NH_3 zu einem cyclischen Thioharnstoffderivat **6 c** mit Schmp. $144\text{—}147^\circ$ um. Die Konstitution dieser Verbindung läßt sich aus Analyse, Massenspektrum und IR-Spektrum eindeutig ableiten.

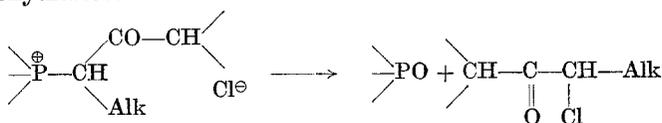
a) IR-Spektrum: Verschwinden der CO-Frequenz von **6 a**, Auftreten von OH- und NH-Banden, CH_3O -Absorption bei 2825 cm^{-1} , C=S bei 1490 cm^{-1} .

b) Massenspektrum: $M/e = 190$. Alle Fragmente, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll¹¹, lassen sich ohne Schwierigkeit mit der angegebenen Konstitution in Einklang bringen.

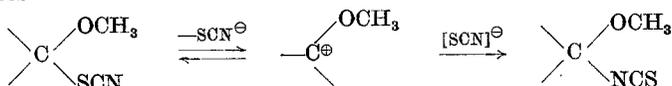
Auffällig an der Entstehung von **6 a** ist das Ergebnis, daß hier das Rhodanidion als Isothiocyanatsubstituent an dem C-Atom aufscheint, das ursprünglich mit dem Phosphor verknüpft war. Wie ein Blick auf die Verbindungen **1 a—5 a** lehrt, wäre zu erwarten gewesen, daß ein rhodan-substituiertes Produkt (**H**) entsteht.



Einen Reaktionstyp, der zu einem zu **H** analogen Produkt führt, registrierten wir schon früher², als wir β -Oxo-phosphoniumchloride mit *PbTA* oxydierten.

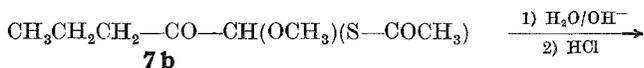


Daß **H** tatsächlich als Zwischenstufe aufscheinen kann, zeigen Ergebnisse aus mehreren Arbeitskreisen⁶. Demnach sind vor allem 1,1-Methoxy-rhodanverbindungen befähigt, im Verlaufe eines solvolytischen Prozesses



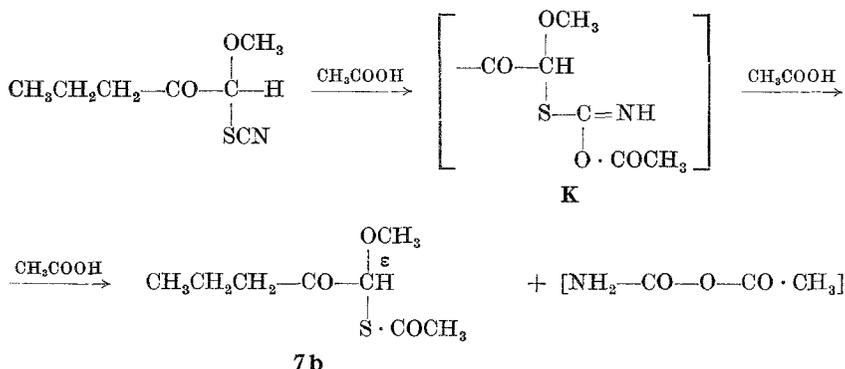
¹¹ Eingehendere Details finden sich in der Dissertation von *H. Hengstberger*, Univ. Wien (1968).

über Carboniumionen in die thermodynamisch stabilen Isothiocyanate umzulagern. Diese Reaktion wird noch durch Schwermetallkationen katalysiert. Auch diese Bedingung wird in unserem Falle durch das Pb^{++} erfüllt. Das Repertoire an Reaktionsmöglichkeiten ist noch nicht ausgeschöpft. Als wir $[(C_6H_5)_3P^{\oplus}-CH(OCH_3)CO-CH_2CH_2CH_3]SCN^{\ominus}$ (**7**) mit *PbTA* umsetzten, erhielten wir kein zu **6 a** analoges Produkt (**7 a**). Das Hauptprodukt (**7 b**)



zeichnet sich im IR-Spektrum durch das Fehlen der Absorption von $-SCN$ sowie $-N=C=S$ aus. Hingegen beobachteten wir eine breite und intensive Bande ($1735-1760\text{ cm}^{-1}$), die uns die Anwesenheit von mindestens zwei CO-Funktionen anzeigt. Weiteres läßt sich $-OCH_3$ bei 2840 cm^{-1} erkennen.

Im NMR-Spektrum lassen sich alle Protonensignale in einfacher Weise zuordnen. (Endständige CH_3 -Gruppe als Triplett, in Triplets aufgespaltenes Quartett der $\beta-CH_2$ ($\delta = 1,58\text{ ppm}$), Triplett der $\alpha-CH_2$ ($\delta = 2,50\text{ ppm}$), Singlett der Methoxygruppe ($\delta = 2,10\text{ ppm}$), Singlett für die CH_3 -Gruppe des S-Acylrestes ($\delta = 3,47\text{ ppm}$) und das bei tiefem Feld ($\delta = 5,57\text{ ppm}$) befindliche tertiäre H). Mit der angegebenen Struktur von **7 b** steht auch die leichte Hydrolysierbarkeit, wobei H_2S entsteht, im Einklang. Für die Entstehung von **7 b** ließe sich nachstehender Reaktionsverlauf vorschlagen:



Unter einer möglicherweise in Rechnung zu stellenden Katalyse von Pb^{++} kommt es zur Anlagerung von Essigsäure an die Nitrilgruppe unter Bildung von **K**. Aus diesem kann dann im Zuge einer solvolytischen Spaltung durch Essigsäure die S-Acylverbindung (**7 b**) und ein gemischtes Anhydrid aus Carbaminsäure und Essigsäure entstehen.

Das hier aufgezeichnete Spektrum von Reaktionen, welche bei der Oxydation von β -Oxophosphoniumrhodaniden mit *PbTA* ins Spiel kommt, veranlaßte uns, noch weitere Variationen in den einzelnen Molekelbezirken der genannten Salze vorzunehmen. Darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Der BASF Ludwigshafen sind wir für die Bereitstellung von Triphenylphosphin zu Dank verpflichtet.

Die NMR-Spektren verdanken wir Frau Dr. *I. Schuster*.

Die Analysen wurden in den Mikroanalytischen Laboratorien von Herrn Dr. *J. Zak* (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Wien), und Herrn *H. Bieler* (Organisch-chemisches Institut der Universität Wien), durchgeführt.

Experimenteller Teil

Zur Oxydation der Phosphoniumrhodanide **1**—**7** setzte man etwa 10proz. Lösungen der Salze in absol. CH_2Cl_2 ein. Unter starkem Rühren fügten wir tropfenweise eine 20proz. Lösung von *PbTA* in demselben Lösungsmittel hinzu. Dabei schied sich, bisweilen mit einiger Verzögerung, Bleiacetat als weißer Niederschlag ab.

Nach etwa 15 Stdn. Stehen bei Zimmertemp. wurde mit Wasser gut durchgerührt, dann mit Wasser, NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde die CH_2Cl_2 -Phase im Vak. bei maximal 30° Badtemp. eingengt, bis kein CH_2Cl_2 mehr übergang. Der Rückstand wurde zur Abtrennung von gebildetem Triphenylphosphinoxid mehrmals mit Äther—Petroläther (*PÄ*)-Gemischen ausgelaut und die Lösungen wieder im Vak. eingedampft. Die hiebei anfallenden öligen Reaktionsprodukte unterwarfen wir einer Kugelrohrdestillation und erhielten jeweils ein Rohprodukt, das, wie unten beschrieben, weiterverarbeitet wurde.

Alle Produkte aus **1** bis **5** sind zersetzlich und können nicht über eine Kolonne destilliert oder bei Zimmertemp. aufbewahrt werden.

Darstellung von 1 a und 1 b

5,3 g (0,013 Mol) **1**, das nach der üblichen Darstellungsmethode als hellgelbes, nicht kristallisierendes Öl erhalten wurde, oxydierten wir mit der stöchiometrischen Menge von 6,4 g *PbTA* (10% Eisessig enthaltend).

Die Rohausbeute der Reaktion betrug 0,4 g (25%) Destillat, das im Kugelrohr bei 11 Torr und 60 — 80° Badtemp. übergang. Dieses Rohprodukt wurde auf eine Säule von 90 g Kieselgel Merck (0,05—0,2 mm) aufgetragen und mit einer Mischung von Benzol : *PÄ* = 40 : 60 entwickelt. Neben dem Hauptprodukt **1 a** konnten wir eine sehr geringe Menge **1 b** isolieren. Die Eluate beider Produkte wurden wieder schonend eingengt und im Kugelrohr destilliert.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NS}$. Ber. C 60,04, H 6,48. Gef. C 59,98, H 6,59.

(**1 a**) IR: —SCN 2155 cm^{-1} ; >C=C=C< 1940 cm^{-1} .

(**1 b**) IR: —N=C=S 2040 cm^{-1} .

Darstellung von 2 a und 2 b

6,2 g (0,014 Mol) nicht kristallisierendes **2** wurden mit der stöchiometrischen Menge *PbTA* oxydiert.

Wir erhielten 0,8 g Rohdestillat (40%) bei 0,01 Torr und 65° Badtemp. Die chromatographische Trennung (Benzol : *PÄ* = 40 : 60) ergab 0,3 g (13%) **2 a** und 0,2 g (9%) **2 b**.

2 a (kann nicht ganz frei von **2 b** erhalten werden).

$C_9H_{13}NS$. Ber. C 64,7, H 7,78. Gef. C 64,23, H 7,55.

2 b ist sehr zersetzlich.

Darstellung von 3 b

Zu 6,2 g nicht kristallisierendem Salz (**3**) wurde *PbTA* zugefügt, bis eine mit Wasser versetzte Probe Braunfärbung durch PbO_2 zeigt. Das war nach Zugabe von 1,5 Äquivalenten der Fall. Die Reaktion ergab 0,72 g (40%) Rohdestillat bei 0,01 Torr und 50° Badtemp.

Die chromatographische Trennung (Benzol : *PÄ* = 25 : 75) lieferte 0,36 g (20%) farbloses Öl, das als **3 b** identifiziert wurde. Spuren von **3 a** wurden dünnschichtchromatographisch erkannt, das Produkt selbst jedoch bei der Trennung nicht erhalten.

3 b. $C_9H_{13}NS$. Ber. C 64,70, H 7,78, N 8,39, S 19,17.
Gef. C 64,94, H 7,82, N 8,45, S 18,60.

IR: $—C\equiv C—$ 2240 cm^{-1} ; $—N=C=S$ breite Bande um 2060 cm^{-1} .

Darstellung von 4 b s.²

Der chromatographische Befund zeigte, daß **4 b** (Ausb. 45%) bereits nach der Kugelrohrdestillation praktisch rein und frei von **4 a** war.

Darstellung von 5 a

4,9 g (0,01 Mol) des nicht kristallisierenden Rhodanides **5** ergaben bei der Reaktion mit der stöchiometrischen Menge *PbTA* 0,5 g Rohdestillat bei 0,003 Torr und 100° Badtemp. Die chromatographische Trennung (Benzol : *PÄ* = 25 : 75) liefert als Hauptprodukt **5 a**, das sich langsam zersetzt.

$C_9H_{12}ClNS$. Ber. C 53,50, H 5,94. Gef. C 54,2, H 6,22.

Darstellung von 6 a (und 6 b)

13,1 g (0,032 Mol) Rhodanid **6**, (Schmp. 140—142°) wurden mit der stöchiometrischen Menge *PbTA* umgesetzt. Die nach der Kugelrohrdestillation (Badtemp. 60° C, 0,01 Torr) erhaltenen 3,1 g Rohdestillat (56% Ausb.) wurden über eine Kolonne destilliert. Wir erhielten: 0,5 g **6 b**, Sdp._{0,03} 40—41° und 1,4 g **6 a**, Sdp._{0,03} 52—56°.

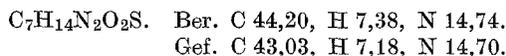
$C_7H_{11}NO_2S$ (**6 a**). Ber. C 48,60, H 6,37. Gef. C 49,26, H 6,51.

IR- und NMR-Spektrum vgl. S. 424.

Die letzten 0,8 g, die wahrscheinlich noch zum großen Teil aus **6 a** bestanden, verblieben in der Apparatur.

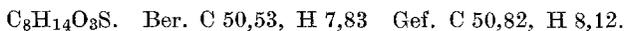
Darstellung von 6 c

0,2 g (0,0012 Mol) **6 a** wurden mit 0,5 ml konz. wäßr. NH_3 versetzt, wobei sich sofort unter starker Wärmeentwicklung Kristalle bildeten, die abgesaugt und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wurden. Wir erhielten etwa 0,1 g (45%) **6 c**, Schmp. 144—147°.

*Darstellung von 7 b*

21,6 g (0,05 Mol) nicht kristallisierendes Rhodanid **7** wurden mit der stöchiometr. Menge *PbTA* umgesetzt. Wir erhielten 1,8 g eines Destillates, das im IR-Spektrum keine —N=C=S— -Bande zeigte.

Zusammen mit dem Rohprodukt aus einem zweiten Ansatz setzten wir 2,6 g zur Kolonnendestillation ein und erhielten **7 b** als einzige Fraktion. Sdp-0,02 45°.



IR- und NMR-Spektrum vgl. S. 425.