

Tabelle 2
Sättigungsdampfdrücke verschiedener Organoquecksilberverbindungen bei 20 °C

Verbindung	Sättigungsdampfdruck in Torr
Methylquecksilberchlorid	$8,6 \cdot 10^{-3}$ [4]
Methylquecksilberbromid	$6,8 \cdot 10^{-3}$ eigene Exp.
Äthylquecksilberchlorid	$8,1 \cdot 10^{-4}$ [5]
N-(methyl-quecksilber)-dicyandianid	$3,0 \cdot 10^{-5}$ [6]
N,N'-Di-(methyl-quecksilber)-p-toluol-sulfonamid	$2,6 \cdot 10^{-5}$ eigene Exp.
Phenylquecksilberacetat	$0,7 \cdot 10^{-4}$ [4]

Experimentelles

Als Trägergas wird Knallgas in einem Coulometer erzeugt, das eine 15 gew.-%ige wäßrige Natronlauge und Nickelelektroden enthält. Die Strömungsgeschwindigkeit wird über einen Regelwiderstand eingestellt. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid wird das Gas in einer Glasschlange vorgewärmt und durch Sättiger sowie Kondensationsrohr geleitet. Glasschlange und Sättiger befinden sich in einem Thermostaten. Der Sättiger besteht aus einem Glasrohr von 430 mm Länge mit einem Innendurchmesser von 16 mm. Er hat die Form eines U-Rohres und wird mit kleinen Glaskugeln gefüllt, auf denen sich die Untersuchungssubstanz befindet. Die Sättigeroberfläche sollte 300 cm² nicht unterschreiten. Das Kondensationsrohr wird spiralförmig durch eine Kühlfalle von etwa -70 °C geführt, wo sich das mit dem Trägergas überführte Probematerial abscheidet. Ersteres strömt frei aus, so daß der Partialdruck des Trägergases dem Gesamtdruck gleichgesetzt werden kann. Die kondensierte Substanz wird mit Benzol oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel aus dem Kondensationsrohr direkt in Meßbecher überführt und radio-metrisch bestimmt. Als Detektor dient ein Szintillationszähler mit einem Natriumjodid-Bohrlochkristall. Aus der Molzahl der überführten Verbindung, der des Trägergases und dem Luftdruck wird der Sättigungsdampfdruck berechnet.

Literatur

- [1] Lindström, O.: J. agric. Fd. Chem. **6**, 283 (1958)
- [2] Kuhn u. Massini: Helv. chim. Acta **32**, 1530 (1949)
- [3] Sieber, K.: Dissertation, TH Otto von Guericke, Magdeburg (1966)
- [4] Phillips, G. F., Dixon, B. E., u. R. G. Lidzey: J. Sci. Food Agric **10**, 604 (1959)
- [5] Charnley, T., u. H. A. Skinner: J. chem. Soc. [London] **1951**, 1921
- [6] Svensson, A.: Acta med. scand. **143**, 365 (1952)
- [7] Sieber, K., u. A. Jumar: unveröffentlicht

Kurt Sieber und Alfred Jumar, WTZ Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel beim VEB Fahlberg-List, Magdeburg

eingegangen am 2. Februar 1970

ZCM 3027

Zur Reaktion von Arylsulfonylchloriden mit Ketonen

Herrn Professor Dr. phil. habil. Elmar Profft
zum 65. Geburtstag gewidmet

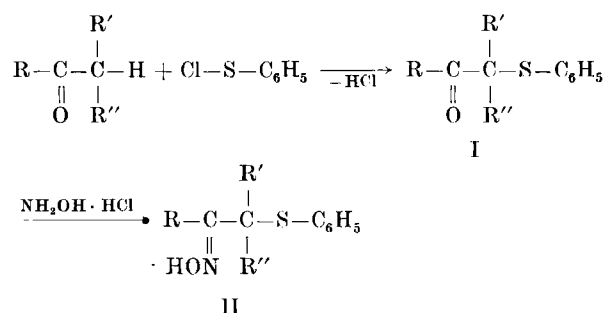
Im Rahmen früherer Arbeiten [1] zur Darstellung schwefelhaltiger biologisch aktiver Verbindungen fanden wir, daß sich Benzolsulfonylchlorid mit Ketonen umsetzt. Aus der Literatur ist bekannt, daß nitro- oder nitrochlorsubstituierte Arylsulfonylchloride mit Ketonen bei längeren Reaktionszeiten oder höheren Temperaturen zu α -Arylmercaptoketonen reagieren [2]. Das aus Thiophenol leicht zugängliche, reaktionsfähigere Benzolsulfonylchlorid substituiert CH-acide Ketone bereits bei Zimmertemperatur schnell, so daß dieser Weg der Darstellung von α -Phenylmercaptoketonen gegenüber der bekannten Synthese aus α -Halogenketonen und Thiophenolat [3] Interesse gewinnt.

Die Umsetzung wird am vorteilhaftesten in dem Keton durchgeführt, das im Überschuß vorliegt, und man erhält in einer glatten Reaktion die entsprechenden α -Phenylmercaptoke-

tone I in Ausbeuten von 70 bis 80%. Dabei zeigt sich die erwartete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktivität der α -Wasserstoffatome. Ketone mit α -ständigen Methylengruppen reagieren schneller als die Methylgruppe des Acetons.

Der bei der Umsetzung freiwerdende Chlorwasserstoff kann je nach der Reaktionsfähigkeit des Ketons zu Nebenreaktionen führen. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Benzolsulfonylchlorid auf im Überschuß vorliegendes Cyclohexanon neben dem erwarteten 2-Phenylmercaptocyclohexanon durch Kondensation 2-(1'-Cyclohexenyl)-cyclohexanon [4] im Verhältnis 1:1 als Nebenprodukt. Auch bei der Umsetzung mit Aceton konnte das entsprechende Kondensationsprodukt (Mesityloxid) isoliert werden.

Die auf diesem Wege hergestellten α -Phenylmercaptoketone lassen sich ebenso wie die authentischen Verbindungen (aus α -Halogenketonen) zu substituierten Benzothiophenen cyclisieren und zu deren Dioxiden oxydieren [3]. Mit Hydroxylamin reagieren die Phenylmercaptoketone unter den bekannten Reaktionsbedingungen in wäßrig-alkoholischer Lösung zu den entsprechenden Oximen II. Es sind hellgelbe viskose Öle, die sich im Feinvakuum unzersetzt destillieren lassen und nur geringe oder keine Kristallisationsneigung zeigen.



Experimentelles

α -Phenylmercaptoketone

Zu 1 Mol Keton tropft man bei Zimmertemperatur unter Rühren 0,25 Mole Benzolsulfonylchlorid langsam zu und rührt noch 30 Minuten. Ist das Ausgangsketon wasserunlöslich, wird das Reaktionsgemisch mit Wasser, verdünnter Na₂CO₃-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Lösungen über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Bei wasserlöslichen Ketonen wird die Hauptmenge des Ketons abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und nacheinander mit einer gesättigten Kochsalzlösung, gesättigter Na₂CO₃-Lösung und wieder mit Kochsalzlösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet und destilliert. Das unumgesetzte Keton wird bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man durch fraktionierte Vakuumdestillation die Arylmercaptoketone gemäß Tab. 1 als hellgelbe ölige Flüssigkeiten.

Tabelle 1

	R	R'	R''		
Ia	CH ₃	H	H	Sdp. ₁₅	137–141 °C
Ib	CH ₃	CH ₃	H	Sdp. ₁₈	141–145 °C
Ic	CH ₃	C ₃ H ₇ (i)	H	Sdp. _{0,4}	108–110 °C
Id	C ₂ H ₅	CH ₃	H	Sdp. _{0,1}	90 °C
Ie	C ₃ H ₇ (i)	CH ₃	CH ₃	Sdp. _{0,05}	96–100 °C
If	—(CH ₂) ₄ —	H	H	Sdp. _{0,05}	116–120 °C
Ig	C ₆ H ₅	H	H	Sdp. _{0,1}	155–158 °C
Ih	H ₂ H ₂ O	COCH ₃	H	Sdp. _{0,05}	92–95 °C
Iia	CH ₃	H	H	Sdp. _{0,05}	108–111 °C
Iib	CH ₃	H	CH ₃	Sdp. _{0,05}	116–118 °C
Iif	—(CH ₂) ₄ —	H	H	Schnmp.	93–94 °C

Literatur

- [1] Jumar, A., u. P. Held: unveröffentlicht (vgl. DWP 17 675, DWP 19 932)
- [2] Bartrop, J. A., u. K. J. Morgan: J. chem. Soc. [London] **1960**, 4486 und dort zitierte Literatur
- [3] Werner, E. G. G.: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 509 (1949); Winternitz, F., Anita, N. J., Tumlirova, M., u. R. Lachazette: Bull. Soc. chim. France [5] **1956**, 1817
- [4] Hükel, W., Neunhoeffer, O., Gercke, A., u. E. Frank: Liebigs Ann. Chem. **477**, 119 (1930)

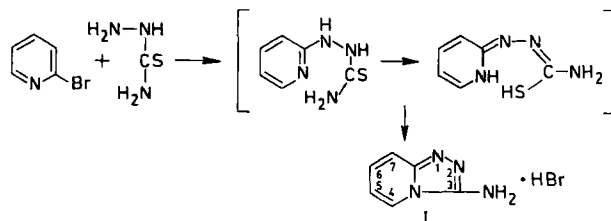
Paul Held, Manfred Gross und Alfred Jumar, WTZ Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel beim VEB Fahlberg-List, Magdeburg

eingegangen am 28. Januar 1970

ZCM 3026

3-Amino-s-triazolo[4,3-a]pyridine aus 2-Halogenpyridinen und Thiosemicarbazid

3-Amino-s-triazolo[4,3-a]pyridin-hydrobromid (I) entsteht nach Th. Kauffmann und Mitarb. [1], [2] aus α -Pyridylhydrazin durch Umsetzung mit Bromcyan. Bei Untersuchungen über Reaktionen von Halogenverbindungen mit Thiosemicarbazid ergab sich, daß I auch einfacher aus 2-Brompyridin und Thiosemicarbazid durch Kochen im Äthylglykol (4–6 Std.) erhalten werden kann. Im Gegensatz zu aliphatischen Halogenverbindungen, die Thiosemicarbazid am Schwefel angreifen [3], dürfte bei dieser Reaktion zuerst die Hydrazin-Gruppe mit dem Halogen unter Halogenwasserstoffabspaltung reagieren. Anschließende Isomerisierung und H₂S-Abspaltung führt dann zu I. Die so entstandene Verbindung ist mit der von Kauffmann dargestellten nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch.¹⁾ Die Reaktion gelang ebenso mit einigen alkylsubstituierten Halogenpyridinen sowie andererseits auch mit 4-Methylthiosemicarbazid und dürfte sich auch auf andere 4-Alkylthiosemicarbazide ausdehnen lassen. So erhaltene 3-Alkylaminoderivate sind nach



der bisherigen Methode nicht zugänglich. Eine Übertragung der Reaktion auf andere Halogenheterocyklen (2-Chlorchinolin, 2-Chlorlepidin, 2-Chlorbenzthiazol, 2-Bromthiophen) war nicht möglich. Aus I läßt sich durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin und nachfolgendem Verdünnen mit Wasser ein Dibenzoylderivat (II) erhalten. Das IR-Spektrum von II enthält keine NH-Bande, damit ist die formal mögliche

¹⁾ Herrn Prof. Kauffmann, Münster, danke ich für die Übersendung der Substanzprobe.

Tabelle 1
Dargestellte s-Triazolo[4,3-a]pyridine

Verbindung	Ausgangsstoffe	Bruttoformel*)	Molgewicht	Ausbeute in %	Unkristallisation aus	Schmp. in °C
3-Amino-	I	C ₈ H ₇ N ₄	134,2			231–233
3-Amino-, Hydrobromid (I)	2-Brompyridin + Thiosemicarbazid	C ₈ H ₇ BrN ₄	215,1	60	n-Butanol	246–250
3-Amino-, Hydrochlorid	2-Chlorpyridin + Thiosemicarbazid	C ₈ H ₇ ClN ₄	170,6		n-Butanol	245–250
3-Amino-, Pikrat		C ₁₂ H ₉ N ₅ O ₇	363,4		wäßr. Alkohol	230–232
3-Dibenzoylamino- (II)	I u. Benzoylchlorid	C ₂₆ H ₁₄ N ₄ O ₂	342,4		wäßr. Alkohol	191–192
3-Amino-7-methyl- (III) · HBr	2-Brom-3-methylpyridin u. Thiosemicarbazid	C ₇ H ₈ BrN ₄	229,1	65	Äthylglykol	278–280
3-Amino-4-methyl- · HBr	2-Brom-6-methylpyridin u. Thiosemicarbazid	C ₇ H ₈ BrN ₄	229,1	60	Äthylglykol	274–275
3-Amino-4,5-tetra-methylen- · HCl	5,6,7,8-Tetrahydro-2-chlorchinolin u. Thiosemicarbazid	C ₁₀ H ₁₃ N ₄ Cl	224,7	50	n-Butanol	258–262
3-Methylamino- · HBr	2-Brompyridin u. 4-Methyl-thiosemicarbazid	C ₇ H ₉ N ₄ Br	229,1	70	n-Butanol	274–275

*) Die Analysenwerte liegen vor und bestätigen die angegebene Zusammensetzung.

Cyclisierung zur CH-Gruppe in 3-Stellung des Pyridins ausgeschlossen.

Auch die Synthese von Verbindung III (3-Amino-7-methyl-s-triazolo[4,3-a]pyridin-hydrobromid) nach den angegebenen Verfahren spricht gegen eine solche Cyclisierung.

Literatur

- [1] Kauffmann, Th., Hacker, H., Kosel, Ch., u. K. Vogt: Z. Naturforsch. **14b**, 601 (1959)
- [2] Kauffmann, Th., Vogt, K., Barck, S., u. J. Schulz: Chem. Ber. **99**, 2593 (1966)
- [3] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9, S. 912, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955

Lothar Heinisch, Zentralinstitut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena, DAW zu Berlin

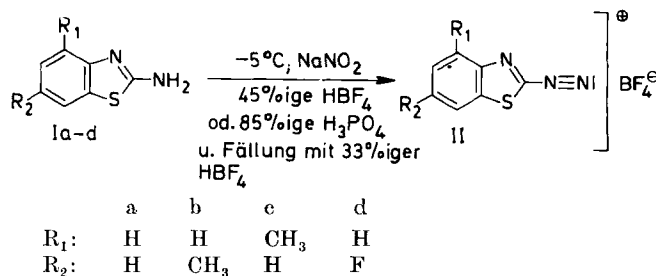
eingegangen am 2. März 1970

ZCM 3064

Fluorhaltige Heteroaromaten;¹⁾ Über die Darstellung einiger 2-Fluor-benzthiazole

Die Einführung von Fluor in die 5- und 6-Stellung des Benzthiazolsystems über die entsprechenden Diazonium-tetrafluorborate ist seit längerer Zeit bekannt [1], [2]. 2-Fluor-benzthiazole wurden nach dieser Methode bisher noch nicht dargestellt. Kirk, jr., u. Mitarb. [3] erhielten bei der Umsetzung von 2-Amino-benzthiazolen mit NaNO₂ in HBF₄ die entsprechenden Diazonium-tetrafluorborate, ohne jedoch die selben in trockenem Zustand zu isolieren oder daraus 2-Fluorbenzthiazole darzustellen.

Die kürzlich von uns beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Thiazolyl-(2)-diazonium-tetrafluorboraten [4] können prinzipiell auf 2-Amino-benzthiazole übertragen werden:



Bei der Diazotierung der Amine mit Nitrit in 45%iger HBF₄ (Ic, Id) erhält man das Diazoniumsalz in höheren Ausbeuten, obgleich die Reaktion infolge der geringen Löslichkeit der Benzthiazolyl-(2)-ammonium-tetrafluorborate in diesem Medium beträchtlich behindert ist.

Die von uns dargestellten Benzthiazolyl-(2)-diazonium-tetrafluorborate sind gelbe, mikrokristalline Stoffe, die unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit relativ stabil sind, bei Berührung mit Alkohol jedoch schon in der Kälte Zersetzung erleiden.

¹⁾ H. Mitteilung; I. Mitteilung vgl. [4]