

interaction within the amide moiety $O=C^4-N^3$ is not pronounced, as is indicated by the elongated N^3-C^4 bond compared to simple amides [4] or the non-substituted 2-thiohydantoin [5] and by the particularly short $C-O$ distance. However, the electronic interaction is sufficient to induce the thiocarbonyl group to concentrate on mesomerism with the lone electron pair on N^1 resulting in a N^1-C^2 bond length in the range of a $C-N$ double bond and establishing a new lower limit of $C-N$ distances in thiocarbamoyl systems. The unusual, but now unequivocally confirmed course of hydrolysis of (1) can only be understood in terms of an equilibrium with a spectroscopically undetectable quantity

of the dipolar species (2), which is more prone to hydrolysis and which therefore, on addition of water, is constantly reformed from (1).

Received June 8, 1977

1. Khorana, H.G.: Chem. Rev. 53, 145 (1953)
2. Schaumann, E., Kausch, E., Walter, W.: Chem. Ber. 110, 820 (1977)
3. Edman, P., Begg, G.: Eur. J. Biochem. 1, 80 (1967)
4. Sutton, L.E. (ed.): Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. London: The Chemical Society Supplement 1965
5. Walker, L.A., Folting, K., Merritt, jr., L.L.: Acta Cryst. B25, 88 (1969)

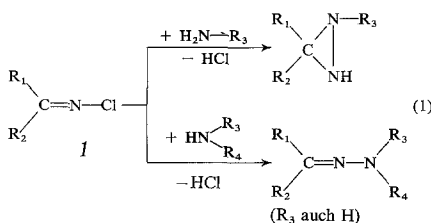
Herstellung von N-Chlor-diorganylketiminen

K.-W. Eichenhofer und R. Schliebs

Bayer AG, D-5090 Leverkusen

Publikation anlässlich des 75. Geburtstages von Prof. Dr. Dr. mult. Otto Bayer

N-Chlor-diorganylketimine (1) [1] des Typs $R_1R_2C=N-Cl$ ($R_1, R_2 = H, \text{Alkyl, Aryl}$) sind Ausgangsverbindungen zur Synthese von Diaziridinen [2] und Hydrazonen [3] nach:



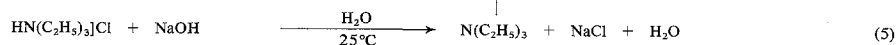
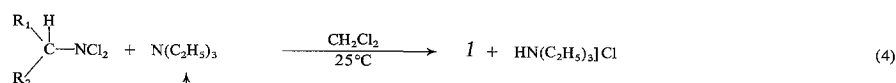
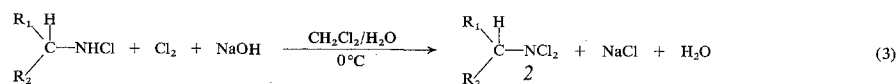
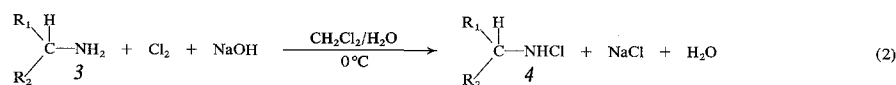
N-Chlorimine lassen sich nach folgenden Methoden herstellen:

- A) Kondensation von Chloramin mit Aldehyden oder Ketonen [5, 6];
- B) Umsetzung einer Imido-Grignard-Verbindung mit Chlor oder $HOCl$ [5];
- C) Dehydrochlorierung von sek.-N,N-Dichloraminen [7–10] (anwendbar auch für N-Fluor- [7] und N-Bromimine [1]).

Von präparativem Interesse ist vor allem Methode C. Die dafür als Ausgangsverbindungen benötigten sek.-N,N-Dichloramine (2) sind nach [4, 8, 11, 12] einfach und in hohen Ausbeuten aus den sekundären Aminen $R_1R_2CHNH_2$ (3) zu erhalten.

Die beschriebenen Bedingungen der HCl -Abspaltung aus 2 befriedigen aber hinsichtlich der Reaktionsdurchführung und der erzielten Ausbeuten nicht.

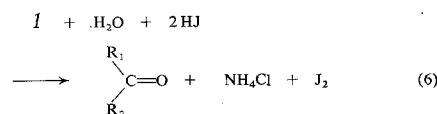
Wie wir fanden, lassen sich die Verbindungen 1 in hohen Ausbeuten ohne Isolierung von Zwischenprodukten direkt aus den sek. Aminen (3) herstellen. In einer Eintopfreaktion wird in heterogener Phase (CH_2Cl_2/H_2O) Verbindung 3 mit Chlor und Natronlauge oder Hypochlorit zur Reaktion gebracht. In Gegenwart von Natronlauge und Triäthylamin wird 2 zu 1 dehydrohalogeniert. Dabei werden folgende Reaktionen durchlaufen:



Unter Nutzung des Phasentransferprinzips sind die Reaktionen nach Gl. (4, 5) mit katalytischen Mengen Triäthylamin durchführbar. Ohne Zusatz von Triäthylamin verläuft die Dehydrohalogenierung von 2 zu 1 nur sehr langsam ab (Umsatz ca. 1%/h). Die Anwendung des heterogenen

Phasensystems ist außerdem für die Verbindungen 4 und 1 vorteilhaft, da sie hydrolyseanfällig sind (besonders $R_1, R_2 = CH_3$).

Die nach der verbesserten Methode C hergestellten Verbindungen 1 sowie ihre Eigenschaften sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Gehaltsbestimmung erfolgt jodometrisch in schwefelsaurer Lösung nach:



Ausgeschiedenes Jod wird mit 0,1n Thio-sulfatlösung titrimetrisch erfaßt (1 mMol 1 $\cong$ 20 ml 0,1n Thio-sulfatlösung). Diese Reaktion ist nicht spezifisch, da Oxaziridine und Diaziridine die gleiche Stöchiometrie aufweisen. Zur Identifizierung müssen daher noch spektroskopische Methoden herangezogen werden.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Verbindung 1: In eine Mischung von 1 Mol sek. Amin 3, 3 Mol Natriumhydroxid in 1 l Wasser und 500 ml Methylenchlorid werden bei 0–10 °C innerhalb von 2–3 h 2 Mol gasförmiges Chlor geleitet. Nach 30-min Rühren bei Raumtemperatur werden 2–5 ml Triäthylamin zugegeben und die Temperatur durch Kühlung auf 25–35 °C gehalten. Nach 1–4 h Rühren werden die Phasen getrennt und die wäßrige, $NaCl$ -haltige, fast neutrale Phase verworfen. Die organische Phase wird 2mal mit je 50–100 ml Wasser gewaschen, kurz über Na_2SO_4 getrocknet und Methylenchlorid bei einem Druck von 400–500 mm Hg abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird bei Sumpf-

temperaturen unter 70 °C im Vakuum rektifiziert (Schutzscheibe). Die niederen N-Chlor-diorganylketimine sind farblose bis gelbliche Flüssigkeiten mit beißendem Geruch. Spritzer auf der Haut ätzen und jucken stark (Handschuhe und Schutzbrille tragen). Sie sind im Kühlschrank nur begrenzt haltbar. In Lösung sind sie stabiler als in reinem Zustand. Bis-

Tabelle 1. N-Chlor-diorganylketimine 1, Eigenschaften und Ausbeuten

	Verbindung		MG	Ausbeute ^a [%]	d^{20} [g/cm ³]	Siedepunkt [°C]	Analyse ^c	
	R ₁	R ₂					Cl ber. [%]	gef. [%]
1a	CH ₃	CH ₃	91,54	95	1,018	Kp ₁₃₇ =64	39,02	38,24
1b	CH ₃	C ₂ H ₅	105,57	90	1,006	Kp ₃₂ =49	33,56	33,54
1c	CH ₃	C ₆ H ₅	153,61	90 ^b /73	1,148	Kp _{0,5} =70–71; Fp=19–20	23,08	22,53
1d	R ₁ +R ₂ =(CH ₂) ₇		159,66	77 ^b	zersetzte sich bei Kristallisation stark exotherm			
	R ₁ +R ₂ =(CH ₂) ₅		131,61	30–90 [6, 7, 9, 10]	Kp _{1,5} =36; Fp=20			

	IR (Film) [μm]		UV (C ₆ H ₁₂)		¹ H-NMR (in ppm gegen TMS)	
	(C=N)	(N—Cl)	λ _{max} [μm]	(log ε)	Lösungs- mittel	Zuordnung
1a	6,13; 6,2	14,35	211	(3,246)	CCl ₄	CH ₃ (cis): 2,16; CH ₃ (trans): 2,13
1b	6,19	14,53	207	(3,268)	CDCl ₃	CH ₃ (anti): 2,17; CH ₃ (syn): 2,13; CH ₂ —CH ₃ (t): 1,16; C—CH ₂ (q): 2,47
1c	6,26	14,42	208	(4,17)	CDCl ₃	CH ₃ : 2,13; Phenyl: 5,96–6,50
1d			207	(3,628)		

^a Ausbeute an 1, bezogen auf eingesetztes Chlor.^b Ausbeute jodometrisch ermittelt.^c Chloranalyse durch jodometrische Titration (n. Gl. (6)).

weilen beobachteten wir bei der Destillation von 1a oberhalb ca. 70 °C Zersetzung. In den meisten organischen Lösungsmitteln sind sie löslich, in Wasser dagegen kaum.

Eingegangen am 28. März 1977

1. Eichenhofer, K. W., Schliebs, R.: Bayer AG, DOS 2338 762 (1973)
2. Eichenhofer, K. W., Schliebs, R.: *ibid.* DOS 2338 760 (1973)
3. Eichenhofer, K. W., Schliebs, R.: *ibid.* DOS 2338 761 (1973)
4. Baumgarten, H. E., Bower, F. A.: J. Am. Chem. Soc. 76, 4561 (1954)
5. Theilacker, W., Wegner, E.: Angew. Chem. 72, 127 (1960)
6. Rudner, B.: Grace Co. US 2894031 (1959)
7. Sharts, C. M.: J. Org. Chem. 33, 1008 (1968)
8. Kovacic, P., Lowery, M. K.: *ibid.* 34, 911 (1969)
9. Reid, S. L., Sharp, D. B.: *ibid.* 26, 2567 (1961)
10. Alt, G. H.: Knowles, W. S.: *ibid.* 25, 2047 (1960)
11. Berg, M. A.: Ann. Chim. Phys. 7 (3), 289 (1894)
12. Jackson, L. K., Smart, G. N. R., Wright, G. F.: J. Am. Chem. Soc. 69, 1539 (1947)

Cadmium in Fischen des mittleren und unteren Neckars Veränderungen seit 1973

German Müller und F. Prosi

Institut für Sedimentforschung der Universität, D-6900 Heidelberg

1972 wurden in den Sedimenten des mittleren und unteren Neckars Cadmium-Anreicherungen festgestellt, die wesentlich höher als in allen anderen untersuchten Flüssen im Bereich der Bundesrepublik Deutschland lagen [1]. Eine detaillierte Untersuchung des belasteten Flußabschnittes ergab, daß die Cadmium-Gehalte der Neckarsedimente von Heidelberg flussaufwärts bis zur Einmündung bei der Enz bei Besigheim kontinuierlich anstiegen und in der Enzmündung ihren höchsten Wert erreichten. Analysen des Wassers bestätigten den Verdacht einer Gefährdung des Neckarwassers selbst: der Maximalwert bei einer Meßfahrt am 26.10.1972 betrug 220 ppb Cadmium in der Einmündung der Enz; noch bis 15 km neckarabwärts konnten Werte festgestellt werden, die weit über dem von der WHO vorgeschriebenen Höchstwert von 10 ppb bei Verwendung als Trinkwasser bzw. 5 ppb bei Nutzung für Bewässerungszwecke (U.S. Federal

Water Pollution Control Administration) lagen.

Als Ursache der Cadmium-Belastung von Wasser und Sediment konnte ein pigmenterzeugender Betrieb ermittelt werden, dessen Abwässer ca. 1 km oberhalb der Enzmündung in die Enz gelangten.

Zunächst an einzelnen Fischen gemessene erhöhte Cadmium-Konzentrationen [2] bestätigten sich bei einer systematischen Untersuchung von im Juni 1973 gefangenen Friedfischen (vorwiegend Rotaugen, *Leuciscus rutilus*) [3].

Die Ergebnisse der damaligen Untersuchung sind in Figur 1 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die aus dem unbelasteten Enz-Abschnitt oberhalb des Cadmium-Emittenten in Station 1–9 gefangenen Fische niedrige (unter 20 ppb) Gehalte aufweisen. Dasselbe gilt für Fische aus dem Neckar oberhalb der Staustufe Besigheim (Station A). In der Enz ca. 2 km vor der Einmündung in den Neckar, also

im unmittelbaren Bereich des Cadmium-Emittenten (Stationen 10–11) und im Neckar selbst bis ca. 10 km flussabwärts (Stationen B–C) gefangene Fische wiesen hingegen erhöhte Cadmium-Konzentrationen auf, als Maximalwert wurden 230 ppb gemessen.

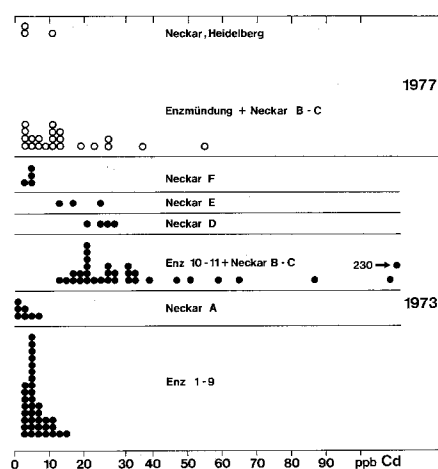


Fig. 1. Cadmium-Gehalte (in ppb Cd, bezogen auf Frischgewicht) im Muskel von 1973 und 1977 in Neckar und Enz gefangenen Friedfischen