

Kohlensäure-Derivate

Einführung LXXXIII

A. Monokohlensäure-Derivate 1

I. Einfache Monokohlensäure-Derivate 1

a) mit einer Carbonyl-Funktion 1



- α) Kohlensäure-dihalogenide 1
- β) Kohlensäure-ester-halogenide 9
- γ) Thiokohlensäure-S-ester-halogenide 30
- δ) Carbamidsäure-halogenide 36
- ε) Kohlensäure-O,O-Derivate 64
- ζ) Thiokohlensäure-O,S-Derivate 102
- η) Dithiokohlensäure-S,S-Derivate 128
- θ) Carbamidsäuren und deren Derivate (Kohlensäure-O,N-Derivate) 142
- ι) Thiocarbamidsäure-S-Derivate (Kohlensäure-S,N-Derivate) 293
- κ) Harnstoffe (Kohlensäure-N,N-Derivate) 334

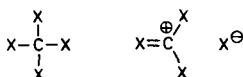
b) mit einer Thioxo-Funktion 407



c) mit einer Imino-Funktion 522

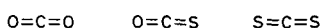


II. Orthokohlensäure-Derivate 625



III. Monokohlensäure-Derivate mit zwei kumulierten C,X-Doppelbindungen 725

a) Kohlendioxid, -oxid-sulfid, -disulfid 725



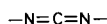
b) Isocyanate 738



c) Isothiocyanate 834



e) Carbodiimide 883



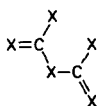
IV. Monokohlensäure-Derivate mit einer Cyan-Funktion 915



B. Dikohlensäure-Derivate 1000

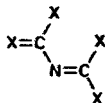
I. mit zwei einfachen Kohlensäure-Funktionen 1000

a) über ein Sauerstoff-, Schwefel- bzw. Amin-N-Atom verknüpft 1000



α) offenkettig	1000
β) cyclisch	1077

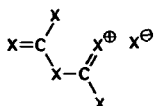
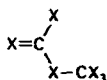
b) über ein Imin-N-Atom verknüpft	1170
---	------



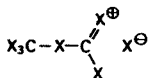
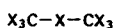
α) offenkettig	1170
β) cyclisch	1188

II. mit Orthokohlensäure-Funktionen

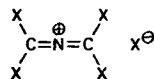
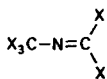
a) mit einer Orthokohlensäure-Funktion	1203
--	------



b) mit zwei Orthokohlensäure-Funktionen	1210
---	------

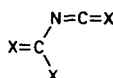


c) über ein Imin-N-Atom verknüpft	1220
---	------

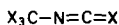


III. mit einer Isocyanat-, Isothiocyanat- bzw. Carbodiimid-Funktion

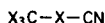
a) und einer einfachen Kohlensäure-Funktion	1234
---	------



b) und einer Orthokohlensäure-Funktion	1268
--	------



IV. mit Cyan-Funktionen



C. Trikohlensäure-Derivate

I. mit drei einfachen Kohlensäure-Funktionen	1313
--	------

II. mit Orthokohlensäure-Funktionen	1368
---	------

III. mit Isocyanat-, Isothiocyanat- bzw. Carbodiimid-Funktionen	1374
---	------

IV. mit Cyan-Funktionen	1382
-------------------------------	------

Inhalt

Kohlensäure-Derivate (Einführung)	LXXXIII
--	---------

A. Monokohlensäure-Derivate	1
--	---

I. Einfache Kohlensäure-Derivate	1
---	---



a) mit einer Carbonyl-Funktion	1
---	---

α) Kohlensäure-dihalogenide	1
--	---



(bearbeitet von H. Hagemann)

α₁) Carbonyl-difluorid	1
--	---

1. aus Phosgen mit Fluorierungsmitteln	2
2. durch elektrochemische Fluorierung	3
3. aus Tetrafluor-ethen durch Oxidation	3
4. durch andere Verfahren	3

α₂) Carbonyl-chlorid-fluorid	4
--	---

1. aus Phosgen mit Fluorierungsmitteln	4
2. aus Fluor-trichlor-methan mit Oleum oder Schwefeltrioxid	5
3. nach anderen Verfahren	5

α₃) Carbonyl-bromid-fluorid	5
---	---

1. aus Kohlenmonoxid mit Bromtrifluorid	5
2. aus Fluor-tribrom-methan mit Schwefeltrioxid	6

α₄) Carbonyl-fluorid-jodid	6
--	---

α₅) Phosgen	6
-------------------------------------	---

Herstellung	6
Umwandlung	7

α₆) Carbonyl-dibromid	8
---	---

β) Kohlensäure-ester-halogenide	9
--	---



(bearbeitet von G. Heywang)

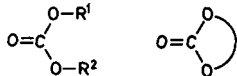
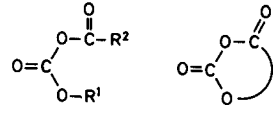
β₁) Kohlensäure-ester-fluoride (Fluorameisensäureester)	9
---	---

1. aus Fluorphosgen-Derivaten	9
2. aus Kohlensäure-chlorid-estern.	12
3. aus Carbamidsäureestern	13

β₂) Kohlensäure-chlorid-ester (Chlorameisensäureester)	13
--	----

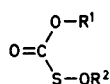
1. aus Kohlenmonoxid	14
2. aus Phosgen	15
2.1. mit Alkoholen bzw. Phenolen	15
2.2. mit Oximen bzw. Hydroxylaminen	17

2.3. mit Carbonyl-Verbindungen	24
2.4. mit Carbonsäure-amiden	25
2.5. mit Oxiranen	25
3. durch spezielle Verfahren	26
β_3) Kohlensäure-bromid-ester und -ester-jodide (Brom- bzw. Jodameisensäureester) .	29
γ) Thio Kohlensäure-S-ester-halogenide	30
$\begin{array}{c} \text{SR} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$	
(bearbeitet von G. Heywang)	
γ_1) Thio Kohlensäure-S-ester-fluoride	30
γ_2) Thio Kohlensäure-chlorid-S-ester	31
1. aus Kohlenmonoxid	31
2. aus Phosgen	31
3. aus Thioorthokohlensäure-Derivaten	32
4. aus Chlorcarbonylsulfenylchlorid	35
γ_3) Thio Kohlensäure-bromid-S-ester bzw. -S-ester-jodide	36
δ) Carbamidsäure-halogenide (Carbamoylhalogenide)	36
$\begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$	
(bearbeitet von G. Heywang)	
δ_1) Carbamidsäure-fluoride (Carbamoylfluoride)	36
1. aus Carbonyl-fluorid-halogeniden	37
2. aus Isocyanaten	38
3. aus Carbamidsäure-fluoriden	38
4. aus Carbamidsäure-chloriden	41
5. aus Orthokohlensäure-Derivaten und nach anderen Methoden	42
δ_2) Carbamidsäure-chloride (Carbamoylchloride)	44
1. aus Kohlenmonoxid	44
2. aus Phosgen	45
2.1. mit Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid	45
2.2. mit prim. Aminen	45
2.3. mit sek. Aminen	46
2.4. mit tert. Aminen	47
2.5. mit Hydroxylaminen bzw. Hydrazonen	51
2.6. mit Säureamiden	52
2.7. mit Iminen	53
2.7.1. mit NH-Ketimininen	53
2.7.2. mit N-substituierten Iminen	54
2.7.3. mit Carbonsäure-ester-imiden	56
3. aus Isocyanaten	57
3.1. mit Chlorwasserstoff	57
3.2. durch Anlagerung von Acylchloriden	58
3.3. nach weiteren Methoden	59
4. aus Orthokohlensäure-Derivaten	60
5. aus Formamiden	60
6. nach weiteren Methoden	61
δ_3) Carbamidsäure-bromide und -jodide (Carbamoyl-bromide und -jodide)	63
ϵ) Kohlensäure-monoester, -diester bzw. -ester-Carbonsäure-Anhydride	64
(bearbeitet von U. Petersen)	

ε_1) Kohlensäure-monoester	64
	
ε_2) Kohlensäure-diester	66
	
$\varepsilon\varepsilon_1$) offenkettige	66
1. aus Phosgen mit Hydroxy-Verbindungen	66
2. aus Halogenameisensäure-estern	68
2.1. mit Hydroxy-Verbindungen bzw. ihren O-Silyl-Derivaten	68
2.2. mit Magnesiumoxid bzw. -chlorid	73
2.3. mit Organo-quecksilber-Verbindungen	73
3. aus Alkalimetallcarbonaten oder Alkalimetall-Salzen der Kohlensäure-monoester durch Alkylierung	74
4. aus Kohlensäure-diestern durch Umesterung	75
5. aus Thiokohlensäure-O,S- bzw. -O,O-diestern	77
6. aus Carbamidsäure-estern, Harnstoffen bzw. (Diorganooxy-methylen)- ammoniumchloriden mit Hydroxy-Verbindungen	78
7. aus Kohlendioxid, -oxid-sulfid bzw. -disulfid	80
8. aus Dikohlensäure-Derivaten mit Hydroxy-Verbindungen	80
9. aus Peroxodicarbonsäure-diestern	81
10. aus Kohlenmonoxid durch oxidative Alkylierung	81
11. aus Ameisensäure- bzw. Essigsäure-estern	82
$\varepsilon\varepsilon_2$) cyclische	82
1. aus Phosgen mit Diolen	83
2. aus Chlorameisensäure-estern mit Diolen	86
3. aus Alkalimetall-hydrogencarbonaten oder Alkalimetall-Salzen der Kohlensäure-monoester	87
4. aus Kohlensäure-diestern	88
4.1. durch Umesterung mit Diolen	88
4.2. durch Cyclisierung	92
4.3. durch Umwandlungen am C-Atom	92
5. aus Thiokohlensäure-O,O-diestern	93
6. aus Carbamidsäureestern, Harnstoffen bzw. (Diorganooxy-methylen)- ammoniumchloriden	93
7. aus Kohlendioxid	95
7.1. mit Oxiranen	95
7.2. mit 3-Hydroxy-1-alkinen	96
7.3. mit 2-Halogen-alkoholen	97
8. aus Chlorsulfonyl-isocyanat	97
9. aus Orthokohlensäure-Derivaten	97
ε_3) Kohlensäure-ester-Carbonsäure-Anhydride	97
	
1. aus Phosgen mit Hydroxy-carbonsäuren	98
2. aus Chlorameisensäure-estern mit Carbonsäuren	99
3. aus Alkalimetall-Salzen von Kohlensäure-monoestern bzw. aus Kohlen- säure-alkylester-silylestern mit Carbonsäure-chloriden	100
4. aus Kohlensäure-diestern mit Salzen von Carbonsäuren	100
5. aus Carbamidsäure-estern mit Carbonsäuren	101
6. aus Diacylperoxiden	101

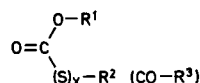
ζ) Thiokohlensäure und deren Derivate	102
(bearbeitet von U. Petersen)	
ζ₁) Thiokohlensäure-O- bzw. -S-ester-Salze	102
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{M} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{OM} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$	
ζ₂) Thiokohlensäure-O,S-diester	103
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	
ζζ₁) offenkettige	103
1. aus Chlorameisensäureestern mit Thiolen	103
2. aus Thiokohlensäure-S-ester-halogeniden mit Hydroxy-Verbindungen bzw. O-Silylethern	105
3. aus Dikohlensäure-diestern bzw. Kohlensäure-diestern mit Thiolen	107
4. aus Alkalimetall-Salzen der Thiokohlensäure-O-monoester	108
5. aus S-Halogen-thiokohlensäure-O-estern mit CH-aciden Verbindungen bzw. Arenen	108
6. aus Thiokohlensäure-O,O-diestern	110
6.1 aus offenkettigen durch Umlagerung	110
6.2 aus cyclischen durch Alkylierung	110
7. aus Dithiokohlensäure-O,S-diestern durch Schwefel-Sauerstoff- Austausch	111
ζζ₂) cyclische	112
1. aus Phosgen bzw. Kohlensäure-diestern mit 2-Hydroxy-thiolen	112
2. aus S-Chlor-thiokohlensäure-chloriden mit Hydroxy-Verbindungen ...	112
3. auf Thiokohlensäure-O,S-diestern bzw. -amid-S-estern durch Cyclisierung	113
4. aus cyclischen Thiokohlensäure-O,O-diestern durch Umlagerung	113
5. aus cyclischen Dithiokohlensäure-O,S-diestern durch Schwefel- Sauerstoff-Austausch	114
6. aus Imino-thiokohlensäure-cycl.-O,S-diestern durch Hydrolyse	114
7. aus Kohlenoxidsulfid mit Oxiranen	115
8. aus Kohlenmonoxid mit 2-Hydroxy-thiolen	115
ζ₃) O- bzw. S-Acyl-thiokohlensäure-S-ester bzw. -O-ester, S-Iminocarbonyl- thiokohlensäure-O-ester	116
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CO}-\text{R}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{C}-\text{R}^2 \\ \\ \text{N}-\text{R}^3 \end{array}$	
ζ₄) Thiokohlensäure-O,S-diester-S-oxide bzw. -S-dioxide	117
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^2 \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^2 \\ \\ \text{O}_2 \end{array}$	
ζ₅) Thiokohlensäure-S-alkylester-O-aminoester	118
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$	
ζ₆) S-Hetero-funktionell subst. Thiokohlensäure-O-ester	118
ζζ₁) S-Halogen-Derivate	118
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{Hal} \end{array}$	
1. aus S-Chlor-thiokohlensäure-halogeniden mit Alkoholen	118
2. aus S-Acyl-thiokohlensäure-O-estern mit Halogen	119

ζζ ₂) S-Alkoxy-thiokohlensäure-O-ester	120
--	-----

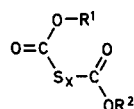


ζζ ₃) Alkoxycarbonyl-disulfane bzw. -trisulfane	120
---	-----

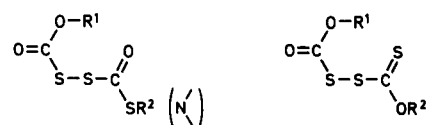
i ₁) Alkoxycarbonyl-alkyl(acyl)-disulfane bzw. -trisulfane	120
--	-----



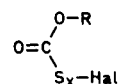
i ₂) Bis-[alkoxycarbonyl]-disulfane bzw. -trisulfane	122
--	-----



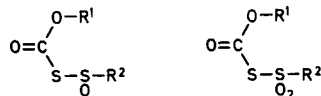
i ₃) Alkoxycarbonyl-(alkylthio-carbonyl)-, -(alkoxy-thiocarbonyl)- und -aminocarbonyl-disulfane	124
--	-----



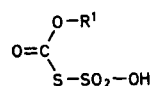
i ₄) Alkoxycarbonyl-halogen-disulfane	125
---	-----



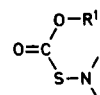
ζζ ₄) S-Sulfinyl- bzw. S-Sulfonyl-thiokohlensäure-O-ester	125
---	-----



ζζ ₅) S-Sulfo-thiokohlensäure-O-ester	126
---	-----



ζζ ₆) S-Amino-thiokohlensäure-O-ester	127
---	-----



η) Dithiokohlensäure-ester und deren Derivate	128
(bearbeitet von U. Petersen)	

η ₁) Dithiokohlensäure-S-monoester	128
--	-----



η ₂) Dithiokohlensäure-S, S-diester	129
---	-----



ηη ₁) offenkettige	129
--------------------------------------	-----

1. aus Phosgen, Thiokohlensäure-chlorid-S-estern bzw. Harnstoffen mit Thiolen
2. aus Dithiokohlensäure-O,S-diestern (Xanthogenaten)

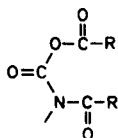
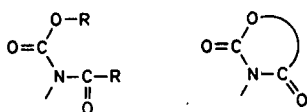
2.1 durch Umlagerung	130
2.2 durch Alkylierung	132
3. aus 2-Alkylthio-4,5-dihydro-1,3-thiazol-Hydrochloriden durch Hydrolyse	132
4. aus Trithiokohlensäure-diestern durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch	133
5. aus Kohlenoxidsulfid mit Thioketon und Alkylhalogenid	133
6. aus (Bis-[phenylthio]-methylen)-triphenyl-phosphoran	133
$\eta\eta_2$) cyclische	133
1. aus Phosgen mit Dithiolen	133
2. aus Dithiokohlensäure-S,S-diestern	135
2.1 polymere, durch Cyclisierung	135
2.2 cyclische, durch Reaktion am C-Atom	135
3. aus Dithiokohlensäure-O,S-diestern	135
3.1 offenkettige, durch Cyclisierung	135
3.2 cyclische, durch Umlagerung	136
4. aus Dithiocarbamidsäure-estern durch Cyclisierung	138
5. aus Trithiokohlensäure-cycl.-diestern durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch	139
6. aus Kohlenoxidsulfid mit Thiiranan bzw. aus Schwefelkohlenstoff mit Oxiranan	139
7. aus Bis-[thiocyanato]-alkanen	140
8. aus Isothiocyanaten mit Thiiranan	140
9. aus Kohlenmonoxid mit 1,2-Dithiolen	140
10. aus 2-Alkyliden-1,3-dithianen durch oxidative C,C-Spaltung	140
η_3) S-Acyl-dithiokohlensäure-S-ester	141
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CO}-\text{R}^2 \end{array}$	
η_4) Dithiokohlensäure-S,S-diester-S-oxide	141
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	
η_5) S-Heterofunktionell-subst. Dithiokohlensäure-S-ester	142
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{S}-\text{R}^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{S}-\text{R}^1 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{N} \end{array}$	
9) Carbamidsäuren und deren Derivate	142
(bearbeitet von U. Petersen)	
ϑ_1) Carbamidsäuren und deren Salze	142
$\begin{array}{c} \text{O}^\ominus \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
ϑ_2) Carbamidsäure-ester	144
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{N} \end{array}$	
ϑ_3) offenkettige	149
1. aus Halogenameisensäure-estern mit Ammoniak bzw. Aminen	149
2. aus Carbamidsäure-halogeniden mit Hydroxy-Verbindungen	154
3. aus Chlorcyan mit Alkoholen	155

4. aus Dichlormethylen-ammonium-Salzen bzw. Phosgen-aminen mit Dihydroxy-Verbindungen	156
5. aus Dikohlensäure-diestern mit Aminen	157
6. aus O-Acyl- bzw. O-Phosphoryl-kohlensäure-estern	159
7. aus Kohlensäure-diestern mit Aminen	159
7.1 aus Kohlensäure-diestern	159
7.2 aus O-Alkoxycarbonyl-hydroxylaminen	164
8. aus Thiokohlensäure-O,S-diestern bzw. S-Alkoxycarbonyl-thiosulfaten mit Aminen	164
9. aus Kohlendioxid	165
10. aus Ammonium- bzw. Silber-carbamaten	166
11. aus Carbamidsäure-estern	167
11.1 aus einfachen Carbamidsäure-estern	167
11.1.1 durch Umamidierung	167
11.1.2 durch Umesterung	168
11.1.1 durch N-Alkylierung bzw. N-Entalkylierung	169
11.2 aus N-Alkoxycarbonyl-azolen mit Aminen	172
11.3 aus Alkoxycarbonyl-ammonium-Salzen mit Aminen	173
11.4 aus N-Halogen-carbamidsäure-estern mit Olefinen bzw. Kohlenwasserstoffen	173
11.5 aus N-(4-Nitro-benzolsulfonyloxy)-carbamidsäure-estern mit Alkylboranen	175
11.6 aus Kohlensäure-azid-estern bzw. Azo-dicarbonsäure-diestern ...	175
11.7 aus dem inneren Salz von Methoxycarbonylaminosulfonyl-triethyl-ammonium-hydroxid mit prim. Alkoholen	176
12. aus Thiocarbamidsäure-S-estern mit Alkoholen bzw. Phenolen	176
13. aus Thiocarbamidsäure-O-estern durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch	177
14. aus Harnstoffen bzw. Allophansäureestern mit Alkoholen bzw. Phenolen	177
15. aus Isocyanaten bzw. Alkalimetallcyanaten mit Alkoholen, Phenolen, Orthocarbonsäureestern bzw. Acetalen	181
15.1 aus isolierten Isocyanaten	181
15.2 aus in situ erzeugten Isocyanaten	183
15.3 aus speziellen Isocyanaten	187
16. aus Cyansäure-estern bzw. Iminokohlensäure-diestern	189
17. aus Kohlenmonoxid	189
18. aus Isonitrilen mit Hydroxy-Verbindungen	192
19. aus Malonsäure-ester-nitrilen mit Aminen	192
99 ₂) cyclische	192
1. aus Phosgen mit Amino-hydroxy-Verbindungen	193
2. aus Chlorameisensäure-estern	194
3. aus Kohlensäure-diestern	195
3.1 mit prim. Aminen	195
3.2 mit Amino-hydroxy-Verbindungen	195
3.3 mit Isocyanaten	196
4. aus Carbamidsäure-Derivaten durch Cyclisierung	196
5. aus Thiocarbamidsäure-O-estern	201
6. aus Kohlensäure-azid-estern	201
7. aus Iminokohlensäure- bzw. Imino-dithiokohlensäure-diestern	202
8. aus Harnstoffen	203
8.1 mit 2-Oxo-1,3-dioxolanen, Glykolen bzw. Oxiranen	203
8.2 mit Amino-hydroxy- bzw. Chlor-hydroxy-Verbindungen	203
8.3 durch Cyclisierung von Ureido-hydroxy-Verbindungen	204
9. aus cyclischen Isoharnstoff-Derivaten bzw. Iminokohlensäure-chlorid-estern	205

10. aus Tetrachlormethan mit Amino-alkoholen	205
11. aus Isocyanaten	205
11.1 mit Diolen, deren Ester bzw. Zinn-diolaten	205
11.2 mit Oxiranen	206
11.3 mit Ketonen	207
11.4 mit Nitronen	208
11.5 aus α -Chlor-alkylisocyanaten durch Hydrolyse	209
11.6 aus intermediär gebildeten ω -Hydroxy-alkylisocyanaten	209
12. aus Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Kohlenoxidsulfid bzw. Kohlen- oxidselenid	209
13. aus Hydroxy-carbonsäure-amiden, -hydraziden bzw. -aziden	210
14. aus Trichlor-essigsäureestern mit Amino-alkoholen	211
9 ₃) <i>O</i> -Acyl-carbamidsäuren	211
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
9 ₃₁) offenkettige	211
1. aus Carbamidsäure-Salzen mit aktivierten Carbonsäuren	211
2. aus Carbamidsäure-chloriden mit Carbonsäuren	212
3. aus 1-Diphenylaminocarbonyl-pyridinium-chlorid mit Carbonsäuren ...	212
4. aus anderen Carbamidsäure-Derivaten mit Carbonsäuren	213
5. aus Isocyanaten mit Carbonsäuren	214
9 ₃₂) cyclische	214
1. aus Phosgen (Diphosgen) mit Aminocarbonsäuren bzw. deren Derivaten	215
2. aus Chlorameisensäure-estern mit Aminocarbonsäuren	216
3. aus N-Alkoxy-carbonyl-aminosäuren	217
4. aus cyclischen Carbonsäureanhydriden mit Trimethylsilylazid	217
5. aus o-Dicarbonsäure-monohydraziden	218
6. aus Dicarbonsäure-imiden	218
7. aus Isatinen durch Oxidation	219
8. aus anderen cyclischen <i>O</i> -Acyl-carbamidsäuren durch N-Alkylierung ..	220
9. nach sonstigen Verfahren	220
9 ₄) <i>O</i> -Sulfonyl-carbamidsäuren	221
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{SO}_2-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
9 ₅) Carbamidsäure-aminoester	221
9 ₅₁) ohne N-heterofunktionelle Gruppe	221
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N}- \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
9 ₅₂) <i>O</i> -Amino-N-hydroxy-carbamidsäure-ester	223
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{N}- \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \\ \\ \text{HO} \end{array}$	
9 ₆) <i>N</i> -Alkoxy-methylen-carbamidsäure-ester	223
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{CH}-\text{OR} \end{array}$	

9₇) *N*-Aminomethylen- bzw. *N*-Iminomethyl-carbaminsäure-ester 224

1. aus *N*-Thioacyl-carbaminsäure-estern mit Aminen 224
2. aus *N*-Alkoxy-methylen-carbaminsäure-estern mit Aminen 224
3. aus Chlorameisensäure-estern mit Amidinen 225
4. aus Carbaminsäure-estern mit Imidchloriden 225
5. aus Cyansäure-estern bzw. *N*-Chlorsulfonyl-carbaminsäure-estern mit Dimethylformamid 226

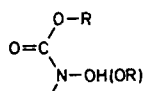
9₈) *O,N*-Diacyl-carbaminsäure-ester 2269₉) *N*-Acyl-carbaminsäure-ester 22799₁) offenkettige 227

1. aus Chlorameisensäure-estern 227
 - 1.1 mit Amiden bzw. Lactamen 227
 - 1.2 mit Carbonsäure-ester-imiden 228
 - 1.3 mit Dicarbonsäure-imiden 229
2. aus Carbaminsäure-Derivaten 229
 - 2.1 aus *N*-Acyl-carbaminsäure-chloriden mit Alkoholen 229
 - 2.2 aus Carbaminsäure-estern durch *N*-Acylierung 230
 - 2.3 aus *N*-Acyl-carbaminsäure-estern durch *N*-Alkylierung 231
 - 2.4 aus *N,N*-Diacyl-carbaminsäure-estern 232
 - 2.4.1 mit Nucleophilen 232
 - 2.4.2 durch Hydrierung 232
 - 2.5 aus *N*-Thioacyl-carbaminsäure-estern durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch 233
 - 2.6 aus *N*-(1-Alkoxy-alkyliden)- bzw. *N*-(1-Imino-alkyl)-carbaminsäure-estern durch Hydrolyse 233
 - 2.7 aus *N*-Acyl-carbaminsäure-aziden mit Alkoholen 233
3. aus *N*-Acyl-thiocarbaminsäure-O-estern durch Umlagerung 233
4. aus Iminokohlensäure-dialkylestern 234
5. aus Isocyanaten 234
 - 5.1 aus Acyl-isocyanaten 234
 - 5.1.1 mit Hydroxy-Verbindungen 234
 - 5.1.2 mit Oxirane bzw. 2-Oxo-1,3-dioxolan 235
 - 5.1.3 mit Acyl-ketenen 236
 - 5.2 aus Alkoxy-carbonyl-isocyanaten 236
 - 5.2.1 mit Heterocyclen 236
 - 5.2.2 mit Enaminen 237
 - 5.2.3 mit 3,5-Bis-[dialkylamino]-phenolen 237
6. aus Cyansäureestern 238

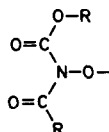
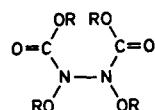
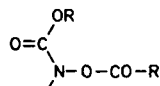
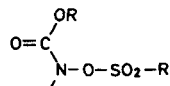
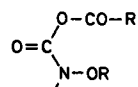
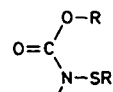
99₂) cyclische 238

1. aus Chlorameisensäure-estern mit aromatischen 2-Hydroxy-carbonsäure-amiden 238

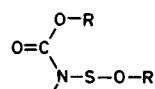
2. aus Kohlensäure-diestern	238
2.1 mit 2-Hydroxy-carbonsäure-amiden	238
2.2 durch Cyclisierung von Kohlensäure-alkylester-(2-aminocarbonyl-arylestern)	239
3. aus Carbamidsäure-estern	239
3.1 aus offenkettigen Carbamidsäure-estern	239
3.1.1 mit Halogen-carbonsäure-Derivaten	239
3.1.2 mit Hydroxy-carbonsäure-Derivaten	239
3.1.3 durch Cyclisierung	240
3.1.3.1 von N-Alkoxy-carbonyl-carbamidsäure-phenylestern ..	240
3.1.3.2 von Carbamidsäure-(2-alkoxy-carbonyl-alkylestern) ..	241
3.2 aus cyclischen N-Acyl-carbamidsäure-estern durch N-Alkylierung	241
4. aus Harnstoffen (bzw. Phosgen)	241
4.1 aus offenkettigen Harnstoffen	241
4.1.1 mit 2-Hydroxy- bzw. 2-Hydroxy-iminocarbonsäure-estern ...	241
4.1.2 mit Hydroxy-carbonsäure-chloriden	242
4.2 aus cyclischen N,N'-Diacyl-harnstoffen	242
5. aus cyclischen N-Acyl-thiocarbamidsäure-O-estern durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch	243
6. aus 2-Ethoxy-4,5-dihydro-1,3-oxazolen	243
7. aus cycl. Iminokohlensäure-Derivaten durch Hydrolyse	243
8. aus Isocyanaten	243
8.1 mit Hydroxy-carbonsäure-Derivaten	243
8.2 mit 2,4-Dioxo-1,3-dioxolanen	245
8.3 mit Acyl-ketenen	245
8.4 aus Chlorcarbonyl-isocyanat mit Phenolen bzw. Ketonen	246
9. aus Cyanursäure	247
10. aus Cyanamiden mit aromatischen 2-Hydroxy-carbonsäure-chloriden ..	247
11. aus N-(1-Acyloxy-alkylyden)- bzw. N-Acyl-hydroxylaminen durch Umlagerung	247
$\mathfrak{g}_{10}$) <i>N</i> -Thioacyl-carbamidsäure-ester	248
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \\ \quad \text{S} \end{array} $	
1. aus cyclischen Thiokohlensäure-O,S-diestern durch Umlagerung	248
2. aus N-Acyl-carbamidsäure-estern durch Sauerstoff-Schwefel-Austausch	248
3. aus Thioacyl-isocyanaten	248
4. aus Alkoxy-carbonyl-isothiocyanaten	249
4.1 mit Arenen bzw. Hetarenen	249
4.2 mit Enaminen	250
4.3 mit Grignard-Verbindungen	250
4.4 mit 3,5-Diamino-phenolen	250
$\mathfrak{g}_{11}$) <i>N</i> -Halogen-carbamidsäure-ester	251
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{Hal} \\ \\ (\text{X}) \end{array} $	
$\mathfrak{g}_{\mathfrak{g}_1}$) ohne weitere N-Hetero-Funktion	251
$\mathfrak{g}_{\mathfrak{g}_2}$) N-Alkoxy-N-chlor-carbamidsäure-ester	254
$\mathfrak{g}_{\mathfrak{g}_3}$) N-Chlor-N-sulfonyl-carbamidsäure-ester	254
$\mathfrak{g}_{12}$) <i>N</i> -Oxy-carbamidsäure-Derivate	254

99₁) N-Hydroxy- bzw. N-Organooxy-carbaminsäure-ester 254

1. aus Chlorameisensäure-estern mit Hydroxylamin bzw. Hydroxylamin-Derivaten 255
2. aus Kohlensäure-diestern mit Hydroxylamin-Derivaten 256
3. aus Kohlensäure-azid-estern 256
4. aus N-Trihalogenmethyl-hydroxylaminen, N-Difluormethylen- oder N-Dimethoxymethylen-hydroxylaminen bzw. N-Organooxy-carbaminsäure-fluoriden 257
5. aus N-Hydroxy-carbaminsäure-estern durch Alkylierung bzw. Arylierung 258

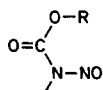
99₂) N-Acyl-N-hydroxy- bzw. N-Acyl-N-organooxy-carbaminsäure-ester 26099₃) N,N'-Dialkoxy-N,N'-dialkoxycarbonyl-hydrazine 26199₄) N-Acyloxy- bzw. N-Acyl-N-acyloxy-carbaminsäure-ester 26299₅) N-Sulfonyloxy- bzw. N-Sulfonyl-N-sulfonyloxy-carbaminsäure-ester 26399₆) O-Acyl-N-alkoxy-carbaminsäuren 2639₁₃) N-Thio-carbaminsäure-ester 26499₁) N-Organothio-carbaminsäure-ester 264

1. aus N-Organothio-carbaminsäure-fluoriden mit Hydroxy-Verbindungen 264
2. aus Carbaminsäure-estern mit Sulphenylchloriden, Dichlorsulfan bzw. -disulfan 265

99₂) N-Organooxythio-carbaminsäure-ester 266

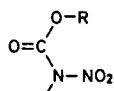
99 ₃) Bis-[organooxycarbonyl-amino]-sulfane	266
$\begin{array}{c} \text{R-O} \quad \text{O-R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-S-N} \end{array}$	
9 ₁₄) Alkoxycarbonylimino-dialkyl-sulfurane bzw. Dialkoxycarbonyl-schwefel- diimide	267
$\begin{array}{cc} \text{O-R} & \text{R-O} \quad \text{O-R} \\ \diagdown & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=C} & \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \diagup & \diagup \quad \diagdown \\ \text{N=S} & \text{N=S=N} \end{array}$	
9 ₁₅) N-Sulfonyl-carbaminsäureester	267
$\begin{array}{cc} \text{O-R} & \text{O} \\ \diagdown & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=C} & \text{O=C} \\ \diagup & \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-SO}_2\text{-R} & \text{N-SO}_2 \end{array}$	
99 ₁) offenkettige	268
1. aus Chlorameisensäure-estern mit Sulfonamiden	268
2. aus N-Hydroxy-carbaminsäure-estern mit tert.-Butylsulfinylchlorid	268
3. aus N-Sulfonyl-carbaminsäure-estern durch N-Alkylierung	269
4. aus N-Sulfonyl-iminokohlensäure-dialkylestern durch Umlagerung	269
5. aus Imino-thiokohlensäure-estern	270
6. aus Sulfonylisocyanaten	270
6.1 mit Hydroxy-Verbindungen	270
6.2 mit Orthocarbonsäure-triestern	272
99 ₂) cyclische	272
9 ₁₆) Kohlensäure-ester-hydrazide (Carbazinsäureester)	273
99 ₁) Carbazinsäure-ester	273
$\begin{array}{c} \text{O-R} \\ \diagdown \\ \text{O=C} \\ \diagup \\ \text{N-N} \end{array}$	
99 ₂) N,N'-Dialkoxycarbonyl-hydrazine	278
$\begin{array}{c} \text{R-O} \quad \text{O-R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-N} \end{array}$	
1. aus reaktiven Kohlensäure-Derivaten mit Hydrazin bzw. Carbazin- säureestern	278
2. aus N'-Alkoxycarbonyl-N-chlor-harnstoffen	280
3. aus N,N'-Dialkoxycarbonyl-hydrazinen durch Alkylierung	280
4. aus Azodicarbonsäure-diestern	281
99 ₃) N-Alkoxycarbonyl-N'-(alkylthio-carbonyl)-hydrazine	282
$\begin{array}{c} \text{R-O} \quad \text{S-R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-N} \end{array}$	
9 ₁₇) Azodicarbonsäure-diester bzw. deren S-Derivate	283
$\begin{array}{cc} \text{R-O} \quad \text{O-R} & \text{R-O} \quad \text{S-R} \\ \diagdown \quad \diagup & \diagdown \quad \diagup \\ \text{O=C} \quad \text{C=O} & \text{O=C} \quad \text{C=O} \\ \diagup \quad \diagdown & \diagup \quad \diagdown \\ \text{N=N} & \text{N=N} \end{array}$	
9 ₁₈) Kohlensäure-azid-ester	284
$\begin{array}{c} \text{O-R} \\ \diagdown \\ \text{O=C} \\ \diagup \\ \text{N}_3 \end{array}$	

9₁₉) *N*-Nitroso-carbamidsäure-ester 287



1. aus Chlorameisensäure-estern mit Kalium-methyldiazotat 288
2. aus Carbamidsäure-estern 288
 - 2.1 mit Distickstofftetroxid 288
 - 2.2 mit Natriumnitrit und Säuren 289
 - 2.3 mit Nitrosylchlorid 291
 - 2.4 mit Salpetersäure und Kupfer 291
 - 2.5 mit nitrosen Gasen 292

9₂₀) *N*-Nitro-carbamidsäure-ester 292



9₂₁) *N*-Alkoxy-carbonyl-nitrene 293

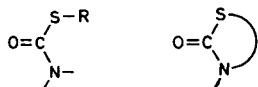


i) **Thiocarbamidsäuren und deren Derivate (Thiolcarbamidsäure)** 293
(bearbeitet von U. Petersen)

i₁) *Salze der Thiocarbamidsäure* 294



i₂) *Thiocarbamidsäure-S-ester* 295

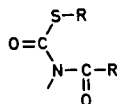


ii₁) *offenkettige* 295

1. aus Thiokohlensäure-chlorid-S-estern mit Aminen 295
2. aus Carbamidsäure-chloriden mit Thiolen bzw. Xanthogenaten 297
3. aus Thiokohlensäure-O,S-diestern bzw. Dithiokohlensäure-S,S-diestern 298
4. aus Thiocarbamidsäure-S-Derivaten 299
 - 4.1 aus den S-Salzen durch Alkylierung 299
 - 4.2 aus Thiocarbamidsäure-S-estern 300
 - 4.2.1 durch Umesterung 300
 - 4.2.2 durch Substitution am Ester-C-Atom 300
 - 4.2.3 durch Spaltung einer N-Acyl-Bindung 300
 - 4.3 aus S-Chlor-thiocarbamidsäuren 300
5. aus Thiocarbamidsäure-O-estern 301
 - 5.1 durch Umlagerung 301
 - 5.2 mit Alkylhalogeniden 304
6. aus Dithiocarbamidsäure-estern 305
7. aus Imino-thiokohlensäure-chlorid-S-estern durch Hydrolyse 305
8. aus Imino-thiokohlensäure-diester-Hydrochloriden 305
9. aus S-Alkyl-isothioharnstoffen 306
10. aus Isocyanaten bzw. Alkalimetallcyanaten mit Thiolen 306
11. aus Thiocyanaten (Rhodaniden) 307
12. aus Kohlenmonoxid mit Disulfanen und Aminen 309

ι_2) cyclische	309
1. aus Phosgen mit Amino-thiolen	310
2. aus S-Chlor-thiokohlensäure-chlorid (Chlorcarbonylsulfonylchlorid) ...	310
3. aus ω -Amino-subst. Thiokohlensäure-O,S- bzw. Dithiokohlensäure-S,S-diestern durch Cyclisierung	311
4. aus Harnstoffen	312
5. aus Thiocarbamidsäure-O-estern	312
6. aus cyclischen Dithiocarbamidsäure-estern durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch	313
7. aus Imino-thiokohlensäure-Derivaten	314
7.1 aus S-Chlor-imino-thiokohlensäure-chloriden	314
7.2 aus 2-Imino-1,3-oxathiolanen bzw. -1,3-thiazolidinen	315
7.3 aus 2-X-1,3-thiazolen bzw. -1,3-benzothiazolen	316
8. aus Kohlenoxidsulfid mit Amino-thiolen bzw. 2-Brom-propyl-ammoniumbromid	317
9. aus Isocyanaten mit Enaminen und Schwefel	318
10. aus vic. Jod-isothiocyanaten	318
11. aus Kohlemonoxid mit Amino-thiolen bzw. Bis-[aminoalkyl]-disulfanen	319
ι_3) Thiocarbamidsäure-S-ester-S-oxide bzw. -S,S-dioxide	319
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}_2 \\ \parallel \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$	
ι_4) S-Acyl-thiocarbamidsäuren	320
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{S}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	
ι_5) S-Thioacyl-thiocarbamidsäuren	322
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{S}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	
ι_6) S-heterofunktionell subst. Thiocarbamidsäuren	322
ι_1) S-Halogen-Derivate	322
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{Hal} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$	
ι_2) Aminocarbonyl-disulfane bzw. -trisulfane	323
ι_1) Aminocarbonyl-organo-disulfane	323
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$	
ι_2) Bis-[aminocarbonyl]-trisulfane	324
$\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \end{array}$	
ι_3) S-Amino-thiocarbamidsäuren	324
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{N} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{N}- \\ \end{array}$	

ι₇) *N*-Acyl-thiocarbamidsäure-S-ester 325

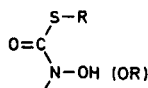


ι₁) offenkettige 325

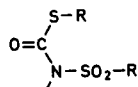
ι₂) cyclische 326

ι₈) *N*-heterofunktionell subst. Thiocarbamidsäure-S-ester 331

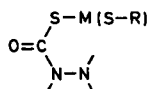
ι₁) *N*-Hydroxy- bzw. *N*-Alkoxy-thiocarbamidsäure-S-ester 331



ι₂) *N*-Sulfonyl-thiocarbamidsäure-S-ester 332



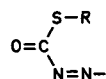
ι₃) Thiokohlensäure-hydrazide (Thiocarbazinsäuren) 332



i₁) Salze 332

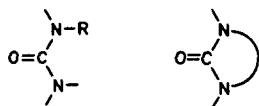
i₂) S-Ester 332

ι₄) (Alkylthio-carbonyl)-diazene 334



κ) Harnstoffe 334

κ₁) Organo-harnstoffe 335



κκ₁) offenkettige 335

(bearbeitet von U. Petersen)

1. aus Phosgen mit Aminen bzw. Iminen 336

2. aus S-Chlor-thiokohlensäure-chlorid (Chlorcarbonylsulphenylchlorid) ... 337

2. aus Carbamidsäure-halogeniden mit Aminen 338

4. aus bzw. über Carbamidsäure-estern, Thiocarbamidsäure-S-Salzen bzw.

-S-estern 339

5. aus Harnstoffen 343

5.1 aus einfachen Harnstoffen 343

5.1.1 mit Aminen 343

5.1.2 mit Hydroxy-Verbindungen 344

5.1.3 durch Alkylierung, 1-Alkenylierung bzw. Entalkylierung 345

5.2 aus Carbonyl-bis-azolen bzw. *N*-Aminocarbonyl-azolen 346

5.3 aus *N*-Acyl-harnstoffen 347

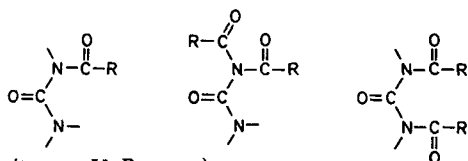
5.4 aus *N*-Hydroxy- bzw. *N*-Organooxy-harnstoffen 347

5.5 aus *N*-Nitroso-harnstoffen 348

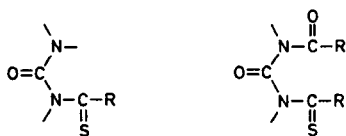
5.6 aus *N*-Nitro-harnstoffen 348

6. aus Carbamidsäure-aziden 349

7. aus Thioharnstoffen durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch	349
8. aus O-Organo-isoharnstoffen	350
9. aus Orthokohlensäure-Derivaten	350
10. aus Kohlendioxid, -oxid-sulfid, -oxid-selenid bzw. Dialkylammonium- N,N-dialkyl-thiocarbamaten	350
11. aus Isocyanaten bzw. Alkalimetallcyanaten	352
11.1 aus isolierten Isocyanaten	352
11.1.1 mit Aminen bzw. Iminen	352
11.1.2 mit Silylaminen	357
11.1.3 mit Wasser	358
11.1.4 mit Bis-[tributylzinn]-oxid	359
11.2 aus intermediär gebildeten Isocyanaten	359
11.3 aus speziellen Isocyanaten	361
11.4 aus Alkalimetallcyanaten	362
12. aus Carbodiimiden	364
13. aus Cyanamiden	364
14. aus Kohlenmonoxid bzw. Metallcarbonylen	365
15. aus Isocyaniden (Isonitrilen)	367
$\kappa\kappa_2$) cyclische	368
(bearbeitet von M. Schwamborn)	
1. aus Phosgen mit Diaminen	369
2. aus Chlorameisensäure-estern	371
3. aus Kohlensäure-diestern mit Diaminen	371
4. aus N-(ω -Amino-alkyl)-carbamidsäure-estern	372
5. aus Harnstoffen	373
5.1 aus einfachen Harnstoffen	373
5.1.1 durch Alkylierung	373
5.1.2 durch Umamidierung mit Diaminen	374
5.2 aus N-(ω -Halogen-alkyl)- bzw. N-(ω -Hydroxy-alkyl)-harnstoffen durch Alkylierung	377
5.3 aus N-(ω -Amino-alkyl)-harnstoffen	380
5.4 aus N-(α -Oxo-alkyl)-harnstoffen	381
5.5 aus cycl. N-Acyl-harnstoffen durch Reduktion	382
5.6 aus N-(2-Propinyl)-harnstoffen	383
5.7 aus N-Halogen-harnstoffen	384
6. aus cyclischen Thioharnstoffen durch Schwefel-Sauerstoff-Austausch ..	384
7. aus Isoharnstoffen durch Umlagerung	385
8. aus Kohlendioxid, -oxid-sulfid bzw. -oxid-selenid mit Diaminen	386
9. aus Isocyanaten	387
9.1 mit Aziridinen	387
9.2 mit Iminen	387
9.3 aus intermediär erzeugten ω -Amino-alkylisocyanaten durch Cyclisierung	388
10. aus Carbodiimiden mit Oxirane	390
11. aus Kohlenmonoxid mit Diaminen	390
12. aus Isocyaniden mit Nitronen	391
13. aus cyclischen Hydroximsäure-amiden durch Umlagerung	391
κ_2) N-Acyl-, N,N- bzw. N,N'-Diacyl-harnstoffe	392

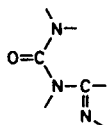


1. aus Harnstoffen	392
1.1 aus einfachen Harnstoffen durch Acylierung	392
1.2 aus Acyl-harnstoffen durch Alkylierung	393
2. aus Isocyanaten	394
3. durch sonstige Verfahren	394
κ_3) <i>N</i> -Thioacyl- bzw. <i>N</i> -Acyl- <i>N'</i> -thioacyl-harnstoffen	395



(bearbeitet von U. Petersen)

κ_4) <i>N</i> -Iminocarbonyl- bzw. <i>N</i> -Aminomethylen-harnstoffe	395
---	-----

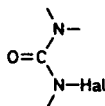


(bearbeitet von U. Petersen)

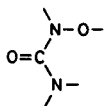
κ_5) <i>N</i> -Heterofunktionell substituierte Harnstoffe	396
---	-----

(bearbeitet von U. Petersen)

$\kappa\kappa_1$) <i>N</i> -Halogen-harnstoffe	396
---	-----



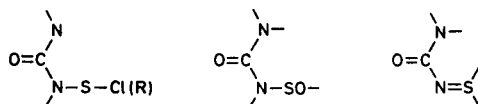
$\kappa\kappa_2$) <i>N</i> -Hydroxy- bzw. <i>N</i> -Organooxy-harnstoffe	397
---	-----



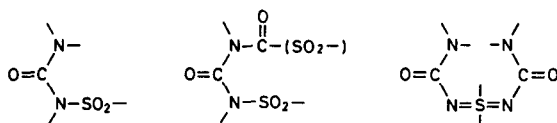
1. aus Phosgen	397
2. aus Carbamidsäure-chloriden	398
3. aus Carbamidsäure-estern	398
4. aus <i>N</i> -Hydroxy- bzw. <i>N</i> -Organooxy-harnstoffen durch Alkylierung ..	398
5. aus Isocyanaten bzw. Alkalimetallcyanaten mit Hydroxylamin bzw. Hydroxylamin-Derivaten	399

$\kappa\kappa_3$) <i>N</i> -Schwefel-substituierte Harnstoffe	400
--	-----

i ₁) <i>N</i> -Chlorthio-, <i>N</i> -Organothio-, <i>N</i> -Sulfinyl- bzw. <i>N</i> -Sulfuranylidene-harnstoffe	400
---	-----



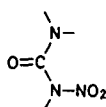
- i₂) N-Sulfonyl-, N-Acyl-N'-sulfonyl- bzw. N,N'-Disulfonyl-harnstoffe, Bis-[aminocarbonylimino]-diorgano-sulfurane 400



1. aus N-Sulfonyl-carbaminsäure-estern 400
2. aus Isocyanaten mit Sulfonamiden 401
3. aus Sulfonylisocyanaten mit Amino-Verbindungen 401
4. durch andere Methoden 402

- xx₄) N-Stickstoff-substituierte Harnstoffe 402

- i₁) N-Nitroso- bzw. N-Nitro-harnstoffe 402



1. aus N-Nitroso-carbaminsäure-estern mit Aminen 403
 2. aus Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen 403
- i₂) Carbaminsäure-azide bzw. Carbonyl-diazide 404



- i₃) Semicarbazide bzw. Carbohydrazide 405



- i₄) Bis-[aminocarbonyl]-hydrazine bzw. -diazene 406



b) mit einer Thiocarbonyl-Funktion 407

(bearbeitet von U. Kraatz)

α) Thiocarbonyl-dihalogenide 407



α_1) Thiocarbonyl-difluorid	407
1. aus 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diethietan durch Pyrolyse bzw. Photolyse	407
2. aus Chlor-difluor-methansulphenylchlorid durch Reduktion	408
α_2) Thiocarbonyl-dichlorid (Thiophosgen)	408
1. aus Trichlormethansulphenylchlorid durch Reduktion	408
2. aus Trichlormethylthio-Derivaten durch Thermolyse	410
α_3) Thiocarbonyl-chlorid-fluorid	410
α_4) Thiocarbonyl-bromid-fluorid	410
α_5) Thiocarbonyl-dibromid und -bromid-chlorid	411
β) Thiokohlensäure-O-ester-halogenide	411



1. aus Thiocarbonyl-dihalogeniden
2. aus Bis-[alkoxy-thiocarbonyl]-disulfanen durch Chlorierung

γ) Dithiokohlensäure-ester-halogenide	414
---	-----



1. aus Thiocarbonyl-dihalogeniden
2. aus Schwefelkohlenstoff und Diazonium-Salzen

δ) Thiocarbamidsäure-halogenide	415
---	-----



1. aus Thiocarbonyl-dihalogeniden
2. aus Dithiocarbamidsäure-trimethylsilylestern mit Thionylchlorid
3. aus Thioformamiden mit Halogenierungsmitteln
4. aus Bis-[amino-thiocarbonyl]-disulfanen (Thiuramdisulfiden) durch Chlorierung
5. durch spezielle Verfahren

ϵ) Thiokohlensäure-O,O-diester	420
--	-----



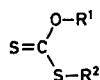
1. aus Thiocarbonyl-dichlorid
2. aus Thiokohlensäure-chlorid-O-estern
3. aus Thiocarbonyl-bis-azolen
4. aus Dithiokohlensäure-O,S-diestern (O-Alkyl-xanthogenaten)
5. aus Kohlensäure-diestern mit Phosphor(V)-sulfid
6. durch spezielle Methoden

ζ) Dithiokohlensäure-Derivate	425
--	-----

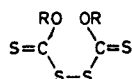
ζ_1) Dithiokohlensäure-O-ester (Xanthogenate)	426
--	-----



ξ_2) Dithiokohlensäure-O,S-diester	427
---	-----



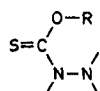
1. aus Dithiokohlensäure-chlorid-S-estern	427
2. aus Thiokohlensäure-chlorid-O-estern	428
3. aus Alkalimetall-dithiokohlensäure-O-estern (Alkalimetallxanthogenaten) ..	428
3.1 durch Alkylierung	428
3.2 durch Acylierung	432
3.3 durch Sulfenylierung	432
4. aus Bis-[alkoxy-thiocarbonyl]-disulfanen (Dialkyl-bixanthogen) mit hetero- cyclischen Disulfanen	433
ξ_3) Bis-[alkoxy-thiocarbonyl]-disulfane (Bixanthogene)	433



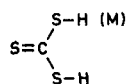
η) Thiocarbamidsäure-Derivate	434
η_1) Thiocarbamidsäure-O-ester	434



1. aus Thiokohlensäure-chlorid-O-estern mit Aminen	434
2. aus Thiocarbamidsäure-chloriden mit Alkoholen oder Phenolen	436
3. aus Isothiocyanaten mit Alkoholen	438
4. aus Dithiokohlensäure-O,S-diestern (Xanthogensäureestern) durch Aminolyse	439
5. aus Schwefelkohlenstoff mit Amino-alkoholen	440
6. nach verschiedenen Methoden	441
η_2) Thiocarbaminsäure-O-ester	445



ϑ) Trithiokohlensäure und Derivate	447
ϑ_1) Trithiokohlensäure und ihre Salze	447



ϑ_2) Trithiokohlensäure-diester	448
--	-----



1. aus Thiophosgen mit Thiolen sowie Thiophenolen	448
2. aus Dithiokohlensäure-chlorid-S-estern mit Thiolen sowie Thiophenolen	449
3. aus Trithiocarbonaten mit Alkylierungsmitteln	450
4. aus Salzen der Trithiokohlensäure-monoester mit Alkylierungs- bzw. Acy- lierungsmitteln	451
5. aus Schwefelkohlenstoff	454
5.1 durch Reduktion	454
5.2 mit verschiedenen Alkylierungs- oder Arylierungsmitteln	455
5.3 mit Alkenen bzw. Alkinen	456
6. nach speziellen Methoden	456

ι) Dithiocarbamidsäure und Derivate	458
ι ₁) <i>Dithiocarbamidsäuren</i>	458
$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
ι ₂) <i>Dithiocarbamate</i>	459
$\begin{array}{c} \text{S}^{\ominus} \\ \\ \text{S}=\text{N} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
ι ₃) <i>Dithiocarbamidsäure-ester</i>	461
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
1. aus Dithiocarbamaten	462
1.1 durch Alkylierung bzw. Arylierung	462
1.2 durch Acylierung	468
1.3 durch Addition von C,C-Mehrfach- bzw. C,N-Doppelbindungen	469
2. aus Dithiocarbamidsäure-chloriden mit Thiolen	470
3. aus Dithiokohlensäure-chlorid-estern mit Aminen	470
4. aus Isothiocyanaten mit Thiolen	471
5. aus Thiocyanaten mit Schwefelwasserstoff	472
6. aus Trithio- bzw. Dithiokohlensäure-diestern durch Aminolyse	473
7. aus Bis-[amino-thiocarbonyl]-disulfanen (Thiuramdisulfiden)	474
8. aus Schwefelkohlenstoff mit Aminen, Silylaminen bzw. Aziridinen	475
9. nach verschiedenen Methoden	476
ι ₄) <i>Dithiocarbamidsäure-S-aminoester (Amino-thiocarbonylsulfenamide)</i>	478
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{N}- \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
ι ₅) <i>Bis-[amino-thiocarbonyl]-disulfane (Thiuramdisulfane)</i>	479
$\begin{array}{c} \text{N}- \quad \text{N}- \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{C} \quad \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \end{array}$	
ι ₆) <i>Dithiocarbazinsäure und Derivate</i>	480
$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{N}- \end{array}$	
κ) Thiokohlensäure-di-N-Derivate	484
κ ₁) <i>Thioharnstoffe</i>	484
$\begin{array}{c} \text{N}- \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
1. aus Isothiocyanaten	484
2. aus Schwefelkohlenstoff mit Aminen	484
3. Thiophosgen mit Aminen	496
4. aus Thiocyanaten mit Aminen	498
5. aus Thiokohlensäure-Derivaten durch Aminolyse	500
6. aus Cyanamiden mit Schwefelwasserstoff	501
7. aus Harnstoffen durch Schwefelung	502

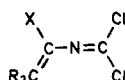
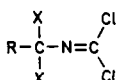
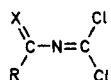
8. aus anderen Thioharnstoffen	503
8.1 durch Umamidierung	503
8.2 durch Alkylierung bzw. Acylierung	504
8.3 durch Nitrosierung	505
9. durch spezielle Methoden	505
κ_2) Thiosemicarbazide	506
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}- \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{N} \diagdown \end{array}$	
1. aus Isothiocyanaten mit Hydrazinen	506
2. aus Thiocarbamidsäure-chloriden mit Hydrazinen	511
3. aus Thio- bzw. Dithiokohlensäure-Derivaten durch Hydrazinolyse bzw. Aminolyse	512
4. aus Thiocyanaten durch Aminolyse	513
5. aus Thiosemicarbazonen durch Reduktion	514
6. aus N-Cyan-hydrazinen mit Schwefelwasserstoff	515
κ_3) Thiosemicarbazone	516
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}- \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{N}=\diagdown \end{array}$	
κ_4) (Amino-thiocarbonyl)-aryl-diazene	517
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}- \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{N}=\text{N}-\diagdown \end{array}$	
κ_5) Thiocarbohydrazide (Thiokohlensäure-bis-hydrazide)	518
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{N}- \\ \quad \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \\ \text{N}-\text{N}- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	
κ_6) Thiocarbazone (Aryl-hydrazinothiocarbonyl-diazene)	519
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{N}-\text{R} \\ \quad \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \\ \text{N}=\text{N}-\text{R} \end{array}$	
λ) Thiokohlensäure-S-oxide bzw. -S,S-dioxide	520
λ_1) Thiocarbonyl-dihalogenid-S-oxide	520
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{OS}=\text{C} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$	
λ_2) Thioharnstoff-S-oxide bzw. -S,S-dioxide	521
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}- \\ \quad \\ \text{OS}=\text{C} \\ \quad \\ \text{N}- \end{array} \qquad \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}- \\ \quad \\ \text{O}_2\text{S}=\text{C} \\ \quad \\ \text{N}- \end{array}$	
c) mit einer Iminocarbonyl-Funktion	522
(bearbeitet von E. Kühle)	
α) Isocyaniddihalogenide	522
α_1) Isocyaniddifluoride	522
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{F} \end{array}$	

1. aus Isocyaniddichloriden bzw. N-Trifluormethyl-aminen	523
2. nach anderen Verfahren	523
α_2) Isocyaniddichloride	524
$\alpha\alpha_1$) Alkyl-, Aryl- und Heteroarylisocyaniddichloride	524

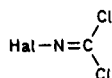


Herstellung	524
1. aus Isothiocyanaten durch Chlorierung	524
2. aus Vorstufen bzw. Derivaten der Isothiocyanate durch Chlorierung	526
3. aus Isocyaniden mit Chlor	526
4. aus monosubstituierten Formamiden durch Chlorierung in Thionylchlorid	527
5. aus Isocyanaten mit Phosphor(V)-chlorid	528
6. aus Aminen durch Hochtemperaturchlorierung	528
6.1 aus prim. bzw. sek. Acyl-aminen	529
6.2 aus tert. Aminen	529
7. aus Chlorcyan	530
8. aus Dichlorcarben	531
9. durch spezielle Reaktionen	532
10. aus Organoisocyaniddichloriden unter Erhalt der Isocyaniddichlorid-Struktur	532
Umwandlung	533

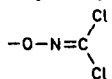
$\alpha\alpha_2$) Acyl-, 1,1-diheterofunktionell subst. Alkyl- bzw. 1-heterofunktionell subst. 1-Alkenyl-isocyaniddichloride	534
---	-----



1. aus Acylisothiocyanaten bzw. Thio-Derivaten durch Chlorierung ...	534
2. aus Chlorcyan mit Acylchloriden	536
3. aus Acyl- bzw. Alkylaminen, Aldiminen bzw. Formimidchloriden durch Chlorierung	536
4. aus Alkylisocyaniddichloriden durch Chlorierung	537
5. aus anderen Isocyaniddichloriden	537
6. aus Tetrachlormethan mit Tricyanmethan/Aluminiumchlorid	538
$\alpha\alpha_3$) Heterofunktionell substituierte Isocyaniddichloride	538
i_1) Halogen-isocyaniddichloride	538

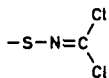


i_2) Oxy-isocyaniddichloride	538
---------------------------------------	-----

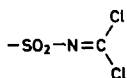


i_3) Thio- bzw. Sulfonyl-isocyaniddichloride	539
---	-----

ii_1) Chlorsulfonyl-isocyaniddichloride und daraus zugängliche Isocyaniddichloride	539
---	-----



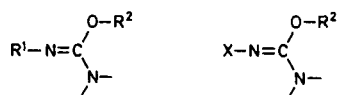
ii_2) Sulfonyl-isocyaniddichloride	540
---	-----



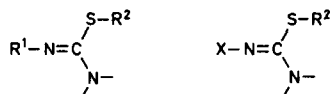
i ₄) Amino-isocyaniddichloride	541
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \diagup \text{N}=\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	
α ₃) Isocyaniddibromide	543
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{Br} \end{array}$	
β) Chlorformimidsäureester	543
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}^1-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R}^2 \end{array}$	
β ₁) Chlorformimidsäure-alkylester	544
β ₂) Chlorformimidsäure-arylester	545
γ) C-Chlor-thioformimidsäureester	547
γ ₁) C-Chlor-thioformimidsäure-alkyl(aryl)ester	547
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}^1-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^2 \end{array}$	
1. aus Isocyaniddichloriden mit Thiolen	547
2. aus monosubstituierten Formamiden mit Sulfenylchloriden in Thionylchlorid	548
3. aus Isocyaniden mit Sulfenylchloriden	548
4. aus Thiocyanaten mit Olefinen und Chlor	549
5. aus Thiocarbaminsäure-estern mit Phosphanen und Tetrachlormethan ..	549
6. aus C,S-Dichlor-thioformimidsäuren mit Olefinen	550
7. aus N-Acyl-imino-dithiokohlensäure-diestern durch Chlorolyse	550
γ ₂) C,S-Dichlor- bzw. S-Amino-C-chlor-thioformimidsäuren (Chlorsulfenyl- bzw. Aminosulfenyl-formimidchloride)	551
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{Cl} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{N} \end{array}$	
1. aus Isothiocyanaten mit Chlor	551
2. durch sonstige Verfahren	552
δ) Halogenformamidine	553
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{X}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{N}- \end{array}$	
δ ₁) N-Organo-substituierte	553
1. aus Isocyaniddihalogeniden mit Aminen	553
2. aus Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen mit Chlorierungsmitteln	555
3. aus Carbodiimiden bzw. Cyanamiden	557
4. aus Phosgeniminium-Salzen	558
5. durch spezielle Reaktionen	558
δ ₂) N-heterofunktionell substituierte	559
ε) Iminokohlensäure-diester	561
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^2 \\ \\ \text{R}^1-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R}^3 \end{array}$	
ε ₁) N-unsubstituierte	561
1. aus Chlorcyan mit Hydroxy-Verbindungen	561

2. aus Cyansäureestern mit Hydroxy-Verbindungen	562
3. aus Guanidinen mit Alkanolaten	563
ϵ_2) <i>N</i> -Organo-substituierte	563
1. aus N-unsubstituierten Iminokohlensäure-diestern	563
2. aus Orthokohlensäure- bzw. Orthoameisensäure-Derivaten mit Amino-Verbindungen	565
3. aus Isocyaniddichloriden bzw. Chlorformimidsäure-estern mit Hydroxy-Verbindungen	565
4. nach speziellen Methoden	567
ϵ_3) <i>N</i> -heterofunktionell substituierte	568
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{X}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array}$	
$\epsilon\epsilon_1$) N-Halogen-iminokohlensäure-diester	568
$\epsilon\epsilon_2$) N-Hydroxy-iminokohlensäure-diester bzw. deren Derivate	568
$\epsilon\epsilon_3$) N-Schwefel-substituierte Iminokohlensäure-diester	569
$\epsilon\epsilon_4$) Hydrazonokohlensäure-diester	570
ζ) Imino-thiokohlensäure-diester	571
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R}^2 \\ \\ \text{R}^1-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^3 \end{array}$	
ζ_1) <i>N</i> -unsubstituierte	571
ζ_2) <i>N</i> -substituierte	573
1. aus N-unsubstituierten Imino-thiokohlensäure-O,S-diestern	573
2. aus Chlorformimidsäureestern, C-Chlor-thioformimidsäureestern bzw. Imino-dithiokohlensäure-diestern	573
3. aus C,S-Dichlor-thioformimidsäuren mit Ketonen	574
4. aus Thiocarbamidsäure O-estern bzw. -chloriden durch Alkylierung	575
5. aus Thioharnstoffen durch Alkylierung	576
6. aus Isothiocyanaten bzw. Alkalimetallthiocyanaten	576
ζ_3) <i>N</i> -heterofunktionell substituierte	578
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{X}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$	
$\zeta\zeta_1$) Oximino-thiokohlensäure-diester	578
$\zeta\zeta_2$) Sulfonylimino-thiokohlensäure-diester	578
$\zeta\zeta_3$) Acylhydrazono-thiokohlensäure-diester	579
η) Imino-dithiokohlensäure-diester	579
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R}^2 \\ \\ \text{R}^1-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R}^3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{S}-\text{R} \\ \\ \text{X}-\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array}$	
η_1) <i>N</i> -unsubstituierte	580
η_2) <i>N</i> -substituierte	580
1. aus Isocyaniddichloriden mit Thiolen	580
2. aus Dithiocarbamidsäuren bzw. deren Ester durch Alkylierung oder .. Acylierung	581
3. aus Isothiocyanaten bzw. Isocyanaten	582
4. aus anderen Organoimino-dithiokohlensäure-diestern	583
η_3) <i>N</i> -funktionell-substituierte	583
$\eta\eta_1$) Oximino-dithiokohlensäure-diester	583
$\eta\eta_2$) Sulfonylimino- bzw. Sulfonylimino-dithiokohlensäure-diester	584

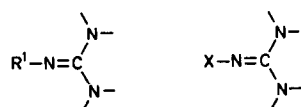
$\eta\eta_3$) Hydrazono-dithiokohlensäure-diester	586
9) Isoharnstoffe	587



9 ₁) <i>N</i> -Organo-substituierte	587
1. aus Cyansäureestern bzw. Halogencyanen mit Amino-Verbindungen ...	587
2. aus Cyanamid bzw. Cyanamiden mit Alkoholen	588
3. aus Carbodiimiden mit Alkoholen	588
4. aus Chlorformamidinen mit Hydroxy-Verbindungen	590
5. aus Chlorformimidsäure-estern und Aminen	592
6. aus anderen Kohlensäure-Derivaten	592
6.1 aus Isocyaniddichloriden	592
6.2 aus Imino-kohlensäure- bzw. -thiokohlensäure-diestern durch Aminolyse	593
6.3 aus Thioharnstoffen, Isothioharnstoffen bzw. Guanidinen durch Alkoholyse	593
6.4 aus Isoharnstoffen durch N-Acylierung bzw. Umalkylierung	593
6.5 aus Harnstoff durch O-Alkylierung	594
7. aus Carbonsäure-Derivaten	594
7.1 aus N-Chlor-carbonsäure-amiden mit Dialkoxy-dimethylamino-methan	594
7.2 aus N-Chlor-amidinen und Natriumalkanolaten	594
9 ₂) <i>N</i> -funktionell-substituierte	594
ι) Isothioharnstoffe	597



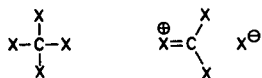
ι ₁) <i>N</i> -Organo-substituierte	598
1. aus Isocyaniddichloriden	598
2. aus Thiocyanensäure-Derivaten mit Aminen	598
3. aus Cyanamiden mit Thiolen	598
4. aus Carbodiimiden mit Thiolen	599
5. aus Chlorformamidinen mit Thiolen	600
6. aus C-Chlor-thioformimidsäure-estern mit Aminen	601
7. aus Imino-dithiokohlensäure-diestern mit Aminen	602
8. aus Thioharnstoffen durch S-Alkylierung bzw. S-Arylierung	603
9. aus Isothioharnstoffen durch N-Substitution	605
ι ₂) <i>N</i> -funktionell substituierte	607
κ) Guanidine	608



κ ₁) Organo-substituierte	609
1. aus Cyanamiden mit Aminen	609
2. aus Carbodiimiden mit Aminen	609
3. aus Chlorformamidinen mit Aminen	612
4. aus O-Alkyl-isoharnstoffen bzw. Iminokohlensäure-estern mit Aminen ..	613

5. aus S-Alkyl-isothioharnstoffen (bzw. Imino-dithiokohlensäure-diestern) mit Aminen	614
6. aus Thioharnstoffen mit Aminen (+ Oxidationsmittel)	615
7. aus Orthokohlensäure-Derivaten mit Aminen	616
8. aus Guanidinen	617
8.1 durch Alkylierung bzw. Arylierung	617
8.2 durch Acylierung	618
κ_2) funktionell substituierte	618
$\kappa\kappa_1$) Hydroxy-guanidine	618
$\kappa\kappa_2$) Sulfenyl- bzw. Sulfonyl-guanidine	619
$\kappa\kappa_3$) Nitro-, Amino- usw. -guanidine	622

II. Orthokohlensäure-Derivate



a) mit vier Halogen-Funktionen (Tetrahalogen-methane)

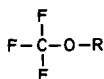
(s. Bd. V/3, V/4 sowie E 12)

b) mit drei Halogen- (bzw. Anion)-Funktionen

(bearbeitet von A. Marhold)

α) und einer Sauerstoff-Funktion

α_1) Trifluormethyl-O-Derivate



$\alpha\alpha_1$) Trifluormethanol und Trifluormethanolate

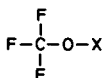
$\alpha\alpha_2$) Trifluormethylether

1. aus Tetrachlormethan mit Phenolen in Fluorwasserstoff

2. aus Trichlormethyl-O-Derivaten durch Fluorierung

3. aus Halogenameisensäure-estern mit speziellen Fluorierungsmitteln ...

$\alpha\alpha_3$) O-Heterosubstituierte Trifluormethyl-O-Derivate



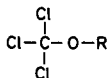
i_1) Trifluormethylhypohalogenite

Herstellung

Umwandlung

i_2) Fluorsulfonsäure-trifluormethylester

α_2) Trichlormethyl-O-Derivate (Trichlormethylether)



1. aus Thiokohlensäure-chlorid-O-methylester bzw. seinen Vorprodukten .

2. aus Methylethern

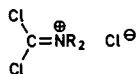
β) und einer Schwefel-Funktion

β_1) Trifluormethanthiol und dessen Salze



β_2) Trihalogenmethylsulfane	635
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{Hal}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$	
1. aus Methylsulfanen bzw. Dithiokohlensäure-chlorid-estern durch Chlorierung	635
2. aus Tetrahalogenmethanen mit Thiolen	636
3. aus Trifluormethanthiol mit Olefinen	638
4. aus Salzen des Trifluormethanthiols mit Organo-halogen-Verbindungen	640
5. aus Trifluormethansulfenchlorid	640
5.1 mit Grignard-Reagenzien	640
5.2 mit Arenen bzw. Hetarenen	641
5.3 mit Olefinen	641
6. aus Trihalogenmethylsulfanen durch Metathese	642
7. aus Thiocyanaten mit Chloroform	643
β_3) Trihalogenmethansulfenhalogenide	645
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{Hal}-\text{C}-\text{S}-\text{Hal} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$	
1. aus Dimethyldisulfan mit Chlor	645
2. aus Thiocarbonyl-dihalogeniden mit Halogen	645
3. aus Trihalogenmethansulfenhalogeniden durch Metathese	645
4. aus Bis-[trihalogenmethyl]-disulfanen mit Halogenen	647
5. aus Schwefelkohlenstoff mit Chlor	647
β_4) Bis-[trihalogenmethyl]-disulfane	647
$\begin{array}{cc} \text{Hal} & \text{Hal} \\ & \\ \text{Hal}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{Hal} \\ & \\ \text{Hal} & \text{Hal} \end{array}$	
1. aus Trihalogenmethansulfenchloriden	647
1.1 mit Thiocarbonyl-dihalogeniden	647
1.2 durch reduktive Dimerisation	648
2. durch spezielle Methoden	649
β_4) Trihalogenmethylsulfoxide, -sulfone und Trihalogenmethansulfochloride bzw. -sulfonsäuren	650
$\begin{array}{ccc} \text{Hal} & \text{Hal} & \text{Hal} \\ & & \\ \text{Hal}-\text{C}-\text{SO}-\text{R} & \text{Hal}-\text{C}-\text{SO}_2-\text{R} & \text{Hal}-\text{C}-\text{SO}_2-\text{X} \\ & & \\ \text{Hal} & \text{Hal} & \text{Hal} \end{array}$	
1. aus Trihalogenmethylsulfanen bzw. Trihalogenmethansulfenchloriden durch Oxidation	650
2. aus Dihalogen-halogensulfonyl-acetylhalogeniden durch Decarbonylierung	650
3. durch spezielle Methoden	652
γ) und einer Stickstoff-Funktion	652
γ_1) Trifluormethyl-amine	652
$\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{F}-\text{C}-\text{N} \diagup \\ \quad \diagdown \\ \text{F} \end{array}$	
$\gamma\gamma_1$) Trifluormethyl-amin	652
$\gamma\gamma_2$) sek. Trifluormethyl-amine aus Isocyaniddichloriden mit Fluorwasserstoff ...	653
$\gamma\gamma_3$) tert. Trifluormethyl-amine	653

1. aus Bis-[diorganoamino-thiocarbonyl]-disulfanen (Thiuramdisulfiden) oder Thiocarbamidsäure-halogeniden mit Schwefel(IV)-fluorid 654
 2. aus Trichlormethyl-aminen 654
- γ_2) *Trichlormethyl-amine (Dichlormethylen-ammonium-Salze, Phosgeniminium-Salze)* 655



Herstellung 655

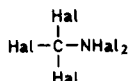
1. aus Thiocarbamidsäure-chloriden bzw. deren Vorprodukte durch Chlorierung 655
2. aus Bis-[diorganoamino-thiocarbonyl]-sulfanen (Thiuramsulfiden) mit Phosgen 656
3. aus Isocyaniddichloriden durch Alkylierung 656
4. durch spezielle Reaktionen 657

Umwandlung 657

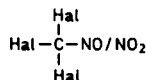
γ_3) *Tribrommethyl-amine* 660



γ_4) *Halogen-trihalogenmethyl-amine* 661



γ_5) *Trihalogenmethyl-nitroso- und -nitro-Verbindungen* 662



γ_6) *verschiedene Trihalogenmethyl-N-Derivate* 663

c) mit zwei Halogen (bzw. Anion)-Funktionen 665

(bearbeitet von A. Marhold)

α) **und zwei Sauerstoff-Funktionen (Orthokohlensäure-diester-dihalogenide)** 665



α_1) *Orthokohlensäure-diester-difluoride* 665

1. aus Chlorameisensäure-estern 665
2. aus Kohlensäure-diestern 666
3. aus Orthokohlensäure-dichlorid-diestern 666

α_2) *Orthokohlensäure-dichlorid-diester* 667

1. aus Formaldehydacetalen 667
2. aus Orthocarbonsäure-triestern 667
3. aus Kohlensäure-diestern 668

β) **und zwei Schwefel-Funktionen (Dithioorthokohlensäure-diester-dihalogenide)** 668



β_1) *2,2-Difluor-1,3-dithiolan* 668

β_2) *Dichlormethandisulfensäure-, -disulfinsäure- und -disulfonsäure-Derivate* 669

- γ) einer Sauerstoff- und einer Stickstoff-Funktion [Orthokohlensäure-amid-dihalogenid-ester; (Halogen-organooxy-methylen)-ammonium-halogenide] 669



- δ) einer Schwefel- und einer Stickstoff-Funktion [Orthothiokohlensäure-amid-dihalogenid-ester; (Halogen-organothio-methylen)-ammonium-halogenide] 670



1. aus Phosgeniminium-Salzen 670
2. aus Dithiocarbamidsäure-estern 670
3. aus 2-Chlor-1,3-benzthiazolen durch Alkylierung 671
4. aus Thiocyanaten 671

- ε) und zwei Stickstoff-Funktionen (Orthokohlensäure-diamid-dihalogenide; Halogen-formamidiniumhalogenide) 671



- ε₁) Orthokohlensäure-diamid-difluoride (Harnstoffdifluoride) 672

- ε₂) Orthokohlensäure-diamid-dichloride (Chlorformamidiniumchloride) 672

- εε₁) N-mono- bzw. N,N-disubstituierte 672

- εε₂) N,N'-disubstituierte 672

1. aus Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen 672

2. aus Carbodiimiden 673

- εε₃) N,N,N'-trisubstituierte 674

1. aus Harnstoffen, Thioharnstoffen bzw. Isothioharnstoffen 674

2. aus Phosgeniminium-Salzen 674

- εε₄) tetrasubstituierte 675

1. aus Harnstoffen bzw. Thioharnstoffen 675

2. aus Phosgeniminium-Salzen 675

- εε₅) spezielle Orthokohlensäure-diamid-dichloride 676

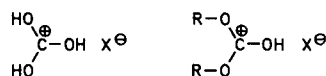
- d) mit einer Halogen- (bzw. Anion)-Funktion (triheterosubst. Carbenium-Salze) . 677

(bearbeitet von J. Hocker u. F. Jonas)

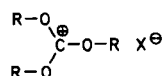
- α) und drei Sauerstoff-Funktionen 677

- α₁) offenkettige 677

- αα₁) protonierte Kohlensäure bzw. Kohlensäure-diester 677

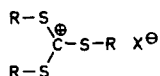


- αα₂) Trialkoxycarbenium-Salze 678



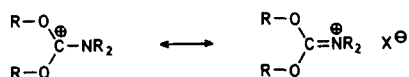
- α₂) cyclische 679



β) und drei Schwefel-Funktionen (trithio-subst. Carbenium-Salze) 679*β₁) offenkettige 679**β₂) cyclische 680*

1. aus cyclischen Trithiokohlensäure-diestern mit Alkylierungsmitteln 680

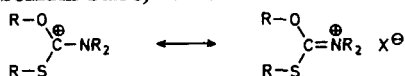
2. aus Trithiokohlensäure-(2-oxo-alkylestern) durch Cyclisierung 681

γ) zwei Sauerstoff- und einer Amino-Funktion**(Amino-diorganooxy-carbenium-Salze) 681**

1. aus Carbamidsäure-estern durch Alkylierung 681

2. aus Carbamidsäure-allylestern durch Cyclisierung 682

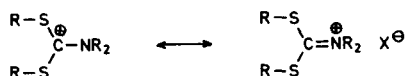
3. aus Dialkyl-dichlormethylen-ammoniumhalogeniden mit Phenolen 682

δ) und je einer Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Funktion (Alkoxy-alkylthio-amino-carbenium-Salze) 682*δ₁) offenkettige 682**δ₂) cyclische 683*

1. aus Thioharnstoffen mit α-Brom-carbonyl-Verbindungen bzw.

Chinonen 683

2. aus Dithiocarbamidsäure-(2-oxo-alkylestern) durch Cyclisierung 684

ε) zwei Schwefel- und einer Stickstoff-Funktion (Amino-bis-[alkylthio]-carbenium-Salze; Dithiokohlensäure-diester-imidium-Salze) 684*ε₁) offenkettige 684**ε₂) cyclische 685*

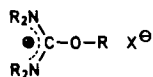
1. aus 2-Alkylimino-1,3-dithiolanen bzw. -1,3-dithiolen 685

2. aus Metall-dithiocarbamaten mit 1,ω-Dihalogen-alkanen 686

3. aus Dithiocarbamidsäure-1-alkenylestern mit Brom und anschließender Dehydrobromierung 686

4. aus Dithiocarbamidsäure-(2-oxo-alkenylestern) durch Cyclisierung 687

5. aus 2-Alkylthio-1,3-dithiolium-Salzen mit sek. Aminen 687

ζ) einer Sauerstoff- und zwei Stickstoff-Funktionen (Alkoxy-diamino-carbenium-Salze) 688

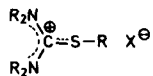
1. aus Harnstoffen bzw. Isoharnstoffen durch Alkylierung 688

2. aus Chlor-formamidinium-chloriden mit Alkanolaten bzw.

Phenolaten 689

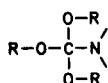
3. aus Cyanamiden mit Alkanolen 689

4. aus Arylcyanaten mit Anilin-Hydrochloriden 689

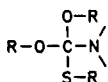
η) einer Schwefel- und zwei Stickstoff-Funktionen**(Alkylthio-diamino-carbenium-Salze, Isothiuronium-Salze) 690**

Herstellung	690
1. aus Thioharnstoffen	690
1.1 mit Alkylierungsmitteln	690
1.2 mit Arylierungsmitteln	690
1.3 durch Cyclisierung	691
2. aus Chlor-formamidiniumchlorid mit Thiophenolen	691
Bedeutung für die Analytik	692
9) und drei Stickstoff-Funktionen (Tris-[disubst.-amino]-carbenium-Salze; Guanidinium-Salze)	692
$ \begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}^{\oplus} = \text{NR}_2 \\ \diagdown \\ \text{R}_2\text{N} \end{array} \text{X}^{\ominus} $	
9 ₁) Peralkyl-Derivate	692
9 ₂) spezielle Verbindungen	693
e) ohne Halogen-Atome am zentralen C-Atom	694
(bearbeitet von J. Hocker)	
α) Orthokohlensäure-tetraester	694
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array} $	
1. aus Tetrachlormethan mit Alkanolat bzw. Phenolat	694
2. aus Nitro-trichlor-methan (Chlorpikrin) mit Alkanolat	695
3. aus Trichlormethansulfonylchlorid mit Alkanolat	696
4. aus Trichloracetonitril mit Alkanolat	696
5. aus Trialkoxy-acetonitrilen mit Alkanolaten	697
6. aus Trichlormethyl-isocyaniddichlorid mit Phenolen	697
7. aus Orthokohlensäure-dichlorid-diestern mit Phenolen	699
8. aus Trialkoxycarbenium-tetrafluoroboraten	700
9. aus Cyansäureestern mit Alkanolen	700
10. aus Orthokohlensäure-tetraestern durch Umesterung	700
11. aus Schwefelkohlenstoff mit Thallium- bzw. Zinn-alkanolaten	702
12. nach speziellen Verfahren	702
β) Thioorthokohlensäure-tetraester	703
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{O}-\text{R} \end{array} $	
1. aus Trichlormethansulfonylchlorid mit Ethanolat	703
2. aus Thiokohlensäure-O,O-diestern mit Nitriloxiden	703
3. aus 2-Thioxo-1,3-benzodioxol durch Oxidation	704
γ) Dithioorthokohlensäure-tetraester	704
$ \begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array} $	
δ) Trithioorthokohlensäure-tetraester	704
$ \begin{array}{c} \text{S}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array} $	
ε) Tetrathioorthokohlensäure-tetraester	705
$ \begin{array}{c} \text{S}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{S}-\text{R} \end{array} $	

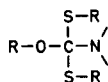
1. aus Tetrachlormethan mit Thiolaten	705
2. aus Trichlormethansulfenylchlorid mit Alkanthiolaten	705
3. aus Tris-[organothio]-carbenium-Salzen mit Thiolen bzw. Thiolaten	706
4. aus Bis-[organothio]- bzw. Tris-[organothio]-methyl-alkalimetall-Verbindungen mit Diorganodisulfanen	707
5. aus N,N'-Dinitroso-isothioharnstoffen mit Thiolen	708
6. aus Trithiokohlensäure-diestern mit Aminoalkoholen	708
7. aus N-Cyan-imino-dithiokohlensäure-diestern mit 1,ω-Dithiolen	709
8. aus Tetrathioorthokohlensäure-tetraestern durch Umesterung	709
9. nach speziellen Verfahren	709
ζ) Orthocarbamidsäure-triester	710



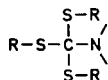
1. aus Dialkoxymethylen-ammonium-Salzen mit Alkanolaten	710
2. aus Orthokohlensäure-diamid-diestern, Harnstoffacetalen mit Alkanolen	711
3. aus Orthocarbamidsäure-triestern durch Umesterung	712
η) Thioorthocarbamidsäure-triester	712



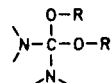
θ) Dithioorthocarbamidsäure-triester	712
---	------------



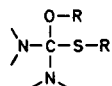
ι) Trithioorthocarbamidsäure-triester	713
--	------------



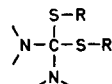
κ) Orthokohlensäure-diamid-diester (Harnstoffacetale)	713
--	------------



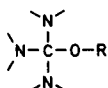
1. aus Alkoxy-bis-[dialkylamino]-carbenium-Salzen mit Alkanolaten	713
2. aus Formamidinium-Salzen mit Alkoholen bzw. Alkanolaten	714
3. aus Alkoxy-triamino-methanen mit Alkanolaten	715
4. nach speziellen Methoden	715
λ) Thioorthokohlensäure-diamid-O-ester bzw. -diester	716



μ) Dithioorthokohlensäure-diamid-diester (Thioharnstoffacetale)	716
--	------------



ν) Orthokohlensäure-ester-triamide	717
---	------------



<i>v</i> ₁) Orthokohlensäure-ester-tris-[dialkylamide]	717
1. aus Guanidinium-Salzen	717
2. aus 2-Chlor-benzimidazolium-Salzen mit 2-Amino-phenolen	718
3. aus Tetrakis-[dimethylamino]-methan mit Alkanolen	718
<i>v</i> ₂) Orthokohlensäure-ester-tris-[fluoramide]	718
1. aus Pentafluor-guanidin mit Hydroxy-Verbindungen	718
2. aus Brom-tris-[difluoramino]-methan mit Bis-[fluorsulfonyl]-peroxid ..	720
ξ) Thioorthokohlensäure-ester-triamide	720
$\begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{N} \end{array}$	
o) Orthokohlensäure-tetraamide (Tetraaminomethane)	721
$\begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$	
<i>o</i> ₁) Alkyl- bzw. Aryl-substituierte	721
1. aus Chlorformamidiniumchloriden mit Aminen bzw. Metallamiden	721
2. aus Orthokohlensäure-amid-fluoriden	722
3. aus Orthokohlensäure-tetraestern mit 1,4,7,10-Tetraaza-cyclodecan ...	722
<i>o</i> ₂) N-Fluor-tetraaminomethane	723
π) Tetranitromethan	723
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	
q) Arylazo-trinitro-methane	724
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{NO}_2 \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	

III. Monokohlensäure-Derivate mit zwei kumulierten C,X-Doppelbindungen

725



a) Kohlendioxid, -oxid-sulfid und -disulfid

725



(bearbeitet von H. Hagemann)

α) Kohlendioxid

725

β) Kohlenoxidsulfid (Carbonylsulfid)

727

Herstellung

727

1. aus Kohlenmonoxid mit Schwefel

727

2. aus Thiocyanaten bzw. Thiocarbamaten durch saure Hydrolyse

728

3. aus Thiocarbamaten durch Thermolyse

728

4. nach speziellen Methoden

728

Umwandlung

729

γ) Schwefelkohlenstoff (Kohlendisulfid)

731

Herstellung

731

Umwandlung

731

1. mit Nucleophilen

731

2. mit 1,3-dipolaren Verbindungen

736

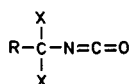
3. mit C,C-Dreifachbindungen	737
4. mit Elektrophilen	737
Metall-Salze und -Komplexe	737
b) Isocyanate	738
Allgemeines	738
(bearbeitet von K. Findeisen, K. König u. R. Sundermann)	
α) Alkyl- und Aryl-isocyanate	741
(bearbeitet von K. Findeisen, K. König u. R. Sundermann)	
$R-N=C=O$	
Herstellung	741
1. aus Phosgen	741
1.1 mit prim. Aminen	742
1.1.1 in organischen Lösungsmitteln	742
1.1.2 im Zweiphasensystem (Wasser/organisches Lösungsmittel- gemisch)	746
1.1.3 in der Gasphase	747
1.2 mit Salzen prim. Amine	749
1.2.1 mit prim. Ammonium-chloriden	749
1.2.2 mit prim. Ammonium-carbamaten	749
1.3 mit Harnstoffen	750
1.4 mit Carbamidsäure-estern	751
1.5 mit anderen Stickstoff-Verbindungen	752
1.5.1 mit Silylaminen	752
1.5.2 mit Sulfinylaminen	752
1.5.3 mit 4,5-Dihydro-1,3-oxazolen	752
2. aus Chlorameisensäure-trichlormethylester mit prim. Aminen	753
3. aus Carbamidsäure-estern durch Thermolyse	753
3.1 aus N-Organo-carbamidsäure-estern	753
3.2 aus N-Organo-N-silyl-carbamidsäure-estern	754
4. aus Harnstoffen durch Thermolyse	755
5. aus Isocyaniddichloriden	759
6. aus Metallcyanaten durch Alkylierung	759
7. aus Isocyansäure mit Olefinen	760
8. aus Kohlenmonoxid mit Nitro-, Nitroso-, Azo-, Azoxy- sowie Azido-arenen	761
9. aus stickstoffhaltigen Carbonsäure-Derivaten durch Umlagerung	762
9.1 aus Carbonsäure-amiden mit Halogen (Hofmann-Umlagerung)	762
9.2 aus Carbonsäure-aziden (Curtius-Umlagerung)	763
9.3 aus Hydroxamsäure-Derivaten (Lossen-Umlagerung)	764
9.4 aus Aminimiden	766
9.5 aus N-Organo-formamiden durch Oxidation	767
9.6 aus Nitriloxiden (bzw. Furoxanan)	767
10. nach speziellen Methoden	768
Umwandlung	768
β) Spezielle Isocyanate	784
$\beta_1)$ (1-heterofunktionell-subst.-Alkyl)-isocyanate	784
$\begin{array}{c} X \\ \\ -C-N=C=O \end{array}$	
(bearbeitet von J. Ippen)	
1. aus Phosgen	784
1.1 mit Iminen	784
1.2 mit Carbamidsäure-estern	786
2. aus Isocyansäure mit Carbonyl-Verbindungen, Keton-iminen bzw. Vinylethern	787

3. aus Metallcyanaten mit Alkylhalogeniden	788
4. aus anderen Isocyanaten	790
4.1 durch Substitution eines α -H-Atoms bzw. durch Addition	790
4.2 durch Substitution eines α -Hetero-Atoms	791
5. aus Acyl-N-Verbindungen über Acyl-nitrene	793
6. nach speziellen Verfahren	793
β_2) 1-Alkenyl-isocyanate	797
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	
(bearbeitet von J. Ippen)	
1. aus Phosgen mit Iminen	797
2. aus Isocyanid-dichloriden	798
3. aus N-Organo-carbaminsäure-chloriden	798
4. aus Isocyanursäure bzw. Isocyanursäure mit Ethin	799
5. aus 1-Halogen-alkylisocyanaten	799
6. aus 2-Alkensäure-aziden, -hydraziden bzw. O-Acyl-2-alkenhydroxam- säure-Derivaten durch Umlagerung	800
β_3) Acyl-isocyanate	803
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
$\beta\beta_1$) Alkanoyl- bzw. Aroyl-isocyanate	803
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
Herstellung	803
1. aus Metallcyanaten mit Carbonsäure-chloriden	803
2. aus Silylcyanaten, Cyanaten organischer Kationen bzw. Cyansäure mit Carbonsäure-chloriden bzw. -anhydriden	804
3. aus N-(1-Chlor-alkylen)-carbaminsäure-chloriden	805
4. aus Chlorcarbonyl-isocyanat	805
5. aus Carbonsäure-amiden bzw. -ester-imiden mit Oxalylchlorid	806
6. aus N-Brom-dicarbonsäure-imiden	808
Umwandlung	808
1. Selbstreaktion	809
2. Addition von Nucleophilen	809
3. Cycloadditionen	810
$\beta\beta_2$) Thioalkanoyl- bzw. Thioaroyl-isocyanate	811
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
Herstellung	811
1. aus 4,5-Dioxo-4,5-dihydro-1,3-thiazolen	811
2. aus 3-Oxo-3H-1,2,4-dithiazolen	812
3. Herstellung in situ	814
Umwandlung	814
1. Selbstreaktionen	814
2. Addition von Nucleophilen	815
3. Cycloaddition	815
$\beta\beta_3$) 1-Imino-alkylisocyanate	817
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	

Herstellung	817
1. aus Phosgen mit N-Alkyl-trichloracetamidinen	817
2. aus 5-Oxo-2,5-dihydro-1,2,4-thiadiazolen	818
3. aus 4,5-Dioxo-4,5-dihydro-imidazolen	818
4. aus Metallcyanaten mit Carbonsäure-chlorid-imiden	819

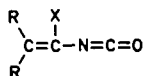
Umwandlung	819
------------------	-----

β_4) 1,1-diheterofunktionell-subst. Alkylisocyanate	820
--	-----



(bearbeitet von J. Ippen)

1. aus Carbonyldihalogeniden mit Nitrilen bzw. Iminen	820
2. aus Organo-isocyanaten	820
3. aus Carbonsäure-aziden bzw. N-Brom-carbonsäure-amiden	821
4. durch spezielle Reaktionen	822
β_5) (1-heterofunktionell-subst.-1-Alkenyl)-isocyanate	823

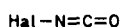


(bearbeitet von J. Ippen)

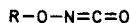
β_6) N-heterofunktionell-subst. Isocyanate	825
---	-----

(bearbeitet von J. Ippen)

$\beta\beta_1$) Halogen-isocyanate	825
---	-----



$\beta\beta_2$) Organooxy-isocyanate	826
---	-----

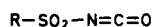


$\beta\beta_3$) Organo-Schwefel-isocyanate	826
---	-----

i_1) Organothio- bzw. Sulfinyl-isocyanate	826
--	-----



i_2) Sulfonyl-isocyanate	827
-----------------------------------	-----



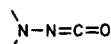
1. aus Schwefeltrioxid mit Halogencyanen (Chlorsulfonyl-isocyanate) .	827
---	-----

2. aus Sulfonsäure-chloriden bzw. -anhydriden	828
---	-----

3. aus Sulfonsäure-amiden	828
---------------------------------	-----

4. aus Chlorsulfonyl-isocyanat	832
--------------------------------------	-----

$\beta\beta_4$) Amino-isocyanate	833
---	-----

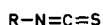


c) Isothiocyanate (Senföle)	834
--	-----

(bearbeitet von A. Hartmann)

Herstellung

a) Alkyl- und Aryl-Derivate	835
--	-----



1. durch direkte Einführung der Isothiocyanat-Gruppe	835
--	-----

1.1 durch Substitution	835
------------------------------	-----

1.2 durch Addition	836
--------------------------	-----

2. durch Übertragung von Thiocarbonyl-Gruppen auf prim. Amine oder Amin-Derivate	837
--	-----

2.1 mit Thiophosgen oder Thiophosgen-Bildnern	837
---	-----

2.2 mit Thiocarbamidsäure-Derivaten	839
2.3 mit Thiocarbonyl-bis-imidazol	843
2.4 mit Schwefelkohlenstoff	843
3. durch Schwefelung von Verbindungen mit einer N-C-Gruppierung	845
3.1 von Isonitrilen	845
3.2 von Isocyaniddichloriden	846
3.3 von Isocyanaten oder Carbodiimiden	847
3.4 von Formamiden	847
4. aus Verbindungen, die bereits eine N-C-S-Gruppierung enthalten	849
4.1 aus Isothiocyanaten unter Erhalt der Isothiocyanat-Gruppe	849
4.2 aus Thiocyanaten durch Isomerisierung	849
4.3 aus Thiocarbamidsäure-Derivaten durch β -Eliminierung	851
4.3.1 aus N-Aryl-thioharnstoffen durch thermische Spaltung	851
4.3.2 aus N,N'-Diaryl-thioharnstoffen durch Spaltung	852
4.3.3 über Salze der Dithiocarbamidsäure durch Spaltung	853
4.4 spezielle Methoden	858
β) mit einem 1-C-Atom auf der Oxidationsstufe eines Aldehyds oder Ketons	859
β_1) in 1-Stellung durch O-, N- oder S- substituierte Isothiocyanate (Isothiocyanat-acetale)	859
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
β_2) 1-Halogen-alkylisothiocyanate	861
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ -\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \end{array}$	
β_3) 1-Alkenylisothiocyanate	862
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \end{array}$	
1. aus thiansauren Salzen mit speziellen 1-Alkenylhalogeniden	862
2. aus Thiophosgen mit Stickstoff-Verbindungen	864
3. aus Halogen-alkylisothiocyanaten durch Eliminierung von Halogenwasserstoff	865
4. aus NS-haltigen Heterocyclen durch Spaltung	866
5. nach speziellen Methoden	868
γ) mit einem 1-C-Atom auf der Oxidationsstufe einer Carbonsäure	869
γ_1) Acylisothiocyanate	869
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \end{array}$	
γ_2) Thioacyl- und 1-Imino-alkylisothiocyanate	870
$\begin{array}{cc} \text{S} & \text{R}-\text{N} \\ & \\ \text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} & \text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ & \\ \text{R} & \text{R} \end{array}$	
γ_3) 1,1-Diheterofunktionell-subst. Alkylisothiocyanate	873
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \\ \text{X} \end{array}$	
γ_4) 1-Heterofunktionell-subst.-1-Alkenylisothiocyanate	874
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{X} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ / \\ \text{R} \end{array}$	

δ) Heterofunktionell-substituierte	874
δ ₁) <i>Sulfuranyl- bzw. Sulfonyl-isothiocyanate</i>	874
$-\textcircled{\text{S}}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	
δ ₂) <i>Amino-isothiocyanate</i>	876
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \end{array}$	
δ ₃) <i>Phosphoryl- bzw. Silyl-isothiocyanate</i>	877
$\text{E}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	
Umwandlung	878
1. nucleophile Addition	879
2. Cycloaddition	882
d) Carbodiimide	883
$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	
(bearbeitet von W. Raßhofer)	
Herstellung	888
α) Alkyl- und Arylcarbodiimide	888
1. aus N,N'-disubstituierten Harnstoffen	888
2. aus Thioharnstoffen	890
2.1 mit Schwermetall-Verbindungen	890
2.2 mit Oxidationsmitteln	892
2.3 mit Basen	892
2.4 mit 2-Chlor-pyrimidinium-Salzen	893
2.5 durch andere Verfahren	893
3. aus Isothioharnstoffen	896
4. aus Carbamidsäureestern bzw. Cyanamiden	896
5. aus Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten	897
5.1 mit Katalysatoren	897
5.2 mit Phosphanimiden bzw. Phosphorsäure-amid-diester-Anionen ...	899
5.3 aus sterisch gehinderten Isocyanaten	899
6. aus anderen Carbodiimiden	900
7. aus Isocyaniddichloriden	901
8. aus Isocyaniden	901
9. aus anderen Kohlensäure- bzw. Carbonsäure-Derivaten	901
9.1 aus offenkettigen Derivaten	901
9.2 aus cyclischen Derivaten	903
β) Bis-[1-chlor-alkyl]- bzw. 1-Alkenyl-carbodiimide	907
γ) Acyl-carbodiimide	907
δ) Metall-carbodiimide	907
ε) Sulfonyl-carbodiimide	908
ζ) Polymere Carbodiimide	908
ζ ₁) <i>Oligocarbodiimide</i>	909
ζ ₂) <i>Cyclische Polycarbodiimide (Guanidin-Derivate)</i>	909
ζ ₃) <i>Polycarbodiimide</i>	910
Umwandlung	910
1. Addition von Nukleophilen	910
2. Carbodiimide in Cycloadditionen	912

IV. Monokohlensäure-Derivate mit einer Cyan-Funktion

a) Halogenocyane



(bearbeitet von R. Lantzsch)

Herstellung	915
α) Fluorcyan	915
β) Chlorcyan	915
γ) Bromcyan	916
δ) Jodcyan	916
Umwandlung	916
b) Cyansäure, ihre Salze und Ester	923
(bearbeitet von R. Lantzsch)	
α) Cyansäure und ihre Salze	923
(M) HO-CN	
β) Cyansäureester	925
R-O-CN	
Herstellung	926
β ₁) Alkylcyanate	926
1. aus Halogencyanen mit Alkanolaten	926
2. aus 5-Alkoxy-1,2,3,4-thiatriazolen durch Thermolyse	926
3. aus Thiokohlensäure-Derivaten	927
β ₂) Arylcyanate	928
Umwandlung	930
c) Thiocyanate (Rhodanide)	940
(bearbeitet von A. Hartmann)	
Herstellung	941
α) Alkyl- und Aryl-substituierte	941
R-S-CN	
1. durch direkte Einführung der Thiocyanat-Gruppe	941
1.1 durch Substitution	941
1.1.1 von Wasserstoff	941
1.1.2 von Halogen	943
1.1.3 von Diazonium- bzw. Diazo-Gruppierungen	943
1.1.4 von sonstigen Resten	947
1.2 durch Addition	949
2. durch Einführung von Cyan-Gruppen in Organo-Schwefel- Verbindungen	950
2.1 aus Sulfensäure-Derivaten mit Cyaniden	950
2.2 aus Thiolen mit Cyansäure-Derivaten	952
3. aus 5-Thio-1,2,3,4-thiatriazolen durch Fragmentierung	953
β) mit einem 1-C-Atom der Oxidationsstufe Aldehyd bzw. Keton	954
β ₁) 1-Heterofunktionell-subst. Alkylthiocyanate (Aldehyd- bzw. Keton-thiocyanat- acetale)	954
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{S}-\text{CN} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
β ₂) 1-Alkenylthiocyanate	956
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{S}-\text{CN} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$	
1. aus 2-Halogen-alkylthiocyanaten durch Halogenwasserstoff- Abspaltung	956
2. aus thiocyansauren Salzen mit vinylogenen Carbonsäure-Derivaten	957
3. aus Thiocyanat-Verbindungen mit Alkinen, Allenen bzw. Cyclo- propenen durch Addition	957

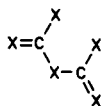
4. durch spezielle Methoden	958
γ) mit einem 1-C-Atom der Oxidationsstufe Carbonsäure	960
γ ₁) <i>Acyl-, Thioacyl- und Iminocarbonyl-thiocyanate</i>	960
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{C} - \text{S} - \text{CN} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	
γ ₂) <i>1,1-Diheterofunktionell-subst. Alkylthiocyanate, 1-heterofunktionell-subst. 1-Alkenyl- bzw. 1-Alkinylthiocyanate</i>	961
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{S} - \text{CN} \\ \\ \text{X} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{X} \\ \diagdown \quad \\ \text{C} = \text{C} - \text{S} - \text{CN} \\ \diagup \quad \text{R} \end{array} \quad \text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{S} - \text{CN}$	
δ) Heterofunktionell-substituierte	963
δ ₁) <i>Halogenithiocyanate</i>	963
$\text{Hal} - \text{S} - \text{CN}$	
δ ₂) <i>Thio- bzw. Sulfonyl-thiocyanate</i>	964
δδ ₁) <i>Dicyandisulfan (Dirhodan)</i>	964
$\text{NC} - \text{S} - \text{S} - \text{CN}$	
δδ ₂) <i>Sulfenylthiocyanate</i>	964
$\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{CN}$	
δδ ₃) <i>Sulfonylthiocyanate</i>	966
$\text{R} - \text{SO}_2 - \text{S} - \text{CN}$	
δ ₃) <i>Amino-thiocyanate</i>	966
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N} - \text{S} - \text{CN} \end{array}$	
Umwandlung	968
d) Sulfinyl- und Sulfonyl-cyanide	970
(bearbeitet von H. Hagemann)	
α) <i>Sulfinylcyanide</i>	970
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{S} - \text{CN} \end{array}$	
1. aus Thiocyansäure-estern durch Oxidation	970
2. aus Sulfinylchloriden mit Natriumcyanid	971
β) <i>Sulfonylcyanide</i>	971
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R} - \text{S} - \text{CN} \\ \\ \text{O} \end{array}$	
Herstellung	971
1. aus Tosylmethylen-triphenyl-phosphoran mit Nitrosylchlorid	971
2. aus Chlorcyan mit Sulfinaten	971
3. aus Thiocyansäure-estern durch Oxidation	972
Umwandlung	972
e) Cyanamide und ihre Derivate	974
(bearbeitet von R. Lantzsch)	
α) <i>Cyanamid</i>	974
$\text{H}_2\text{N} - \text{CN}$	
Herstellung	974
Umwandlung	975
β) <i>monosubstituierte</i>	981
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N} - \text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	

β_1) Alkyl- und Arylcyanamide	981
1. aus Halogencyanen mit Aminen	981
2. aus Cyanamid durch Alkylierung bzw. Arylierung	982
3. aus Thioharnstoffen	982
4. aus Isocyaniddichloriden (Phosgeniminen) mit Ammoniak	984
5. durch sonstige Methoden	984
β_2) Acyl-, Sulfenyl- und Sulfonylcyanamide	985
$\begin{array}{ccc} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CN} & \text{---S---N}-\text{CN} & \text{---}\overset{\text{O}_2}{\text{S}}-\text{N}-\text{CN} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	
β_3) Aminocyanamide	988
$\begin{array}{c} \text{---N---} \\ \\ \text{N}-\text{CN} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
γ) disubstituierte	988
Herstellung	988
γ_1) Alkyl- und Arylcyanamide	988
$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N}-\text{CN} \\ \\ 1. \text{ aus Halogencyanen mit sek. Aminen} \dots\dots\dots 988 \\ 2. \text{ aus Bromcyan mit tert. Aminen (von Braun-Abbau)} \dots\dots\dots 989 \\ 3. \text{ aus Cyanamid bzw. monosubstituierten Cyanamiden durch Alkylierung} \dots\dots\dots 990 \\ 4. \text{ durch andere Herstellungsmethoden} \dots\dots\dots 992 \end{array}$	
γ_2) N-substituierte Acyl-, Sulfenyl- und Sulfonylcyanamide	993
$\begin{array}{ccc} \text{R}^1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\text{CN} & \text{---S---N}-\text{CN} & \text{---}\overset{\text{O}_2}{\text{S}}-\text{N}-\text{CN} \\ & & \\ \text{R}^2 & \text{R} & \text{R} \end{array}$	
γ_3) N-substituierte Amino- und Oxy-cyanamide	993
$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{---N---} \\ \\ \text{N}-\text{CN} \\ \\ \text{R} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---O---} \\ \\ \text{N}-\text{CN} \\ \\ \text{R} \end{array} \end{array}$	
γ_4) Alkylidencyanamide	994
$\begin{array}{cc} \text{R} & \text{X} \\ & \\ \text{C}=\text{N}-\text{CN} & \text{C}=\text{N}-\text{CN} \end{array}$	
$\gamma\gamma_1$) Alkyliden- bzw. 1-Aryl-alkylidencyanamide	994
$\gamma\gamma_2$) (1-Oxy-, 1-Amino- bzw. 1-Thio-alkyliden)-cyanamide	995
Umwandlung	997

B. Dikohlensäure-Derivate

I. mit zwei einfachen Kohlensäure-Funktionen

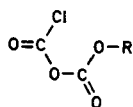
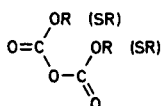
a) über ein Sauerstoff-, Schwefel- bzw. Amin-N-Atom verknüpft



α) offenkettige

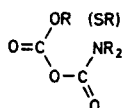
α_1) über ein Sauerstoff-Atom verknüpft

(bearbeitet von U. Kraatz)

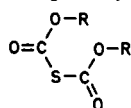
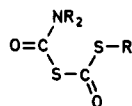
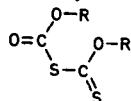
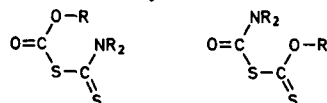
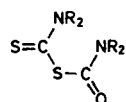
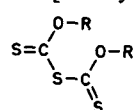
$\alpha\alpha_1$) Dikohlensäure-chlorid-ester1001 $\alpha\alpha_2$) Dikohlensäure-dialkylester bzw. Dithiodikohlensäure-S,S-dialkylester1001

1. aus Alkalimetall-Salzen der Kohlensäure-monoalkylester mit
elektrophilen Kohlensäure-monoester-Derivaten1001

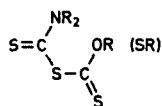
2. aus Polykohlensäure-diestern durch Decarboxylierung1003

 $\alpha\alpha_3$) Dikohlensäure-amid-ester bzw. Thiodikohlensäure-amid-S-ester1004 α_2) über ein Schwefel-Atom verknüpft1005

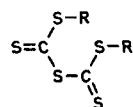
(bearbeitet von U. Kraatz)

 $\alpha\alpha_1$) mit zwei Carbonyl-Funktionen1005 i_1) Bis-[alkoxycarbonyl]-sulfane1005 i_2) (Alkylthio-carbonyl)-aminocarbonyl-sulfane1006 $\alpha\alpha_2$) mit einer Carbonyl- und einer Thiocarbonyl-Funktion1006 i_1) Alkoxycarbonyl-(alkoxy-thiocarbonyl)-sulfane1006 i_2) Alkoxycarbonyl-(amino-thiocarbonyl)- bzw. (Alkoxy-thiocarbonyl)-aminocarbonyl-sulfane1007 i_3) Aminocarbonyl-(amino-thiocarbonyl)-sulfane1009 $\alpha\alpha_3$) mit zwei Thiocarbonyl-Funktionen1009 i_1) Bis-[alkoxy-thiocarbonyl]-sulfane1009

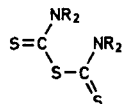
- i₂) (Amino-thiocarbonyl)-(organooxy-thiocarbonyl)- bzw. -(organothio-thiocarbonyl)-sulfane 1011



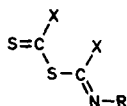
- i₃) Bis-[organothio-thiocarbonyl]-sulfane 1012



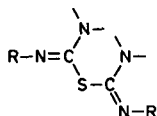
- i₄) Bis-[amino-thiocarbonyl]-sulfane 1012



- $\alpha\alpha_4$) mit einer Thiocarbonyl- und einer Iminocarbonyl-Funktion 1015



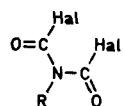
- $\alpha\alpha_5$) mit zwei Imino-Funktionen (Bis-[carbamidino]-sulfane) 1016



- α_3) über ein Amin-N-Atom verknüpft 1018

- $\alpha\alpha_1$) mit zwei Carbonyl-Funktionen 1018

- i₁) Bis-[halogencarbonyl]-amine (Imidodicarbonsäure-dihalogenide) 1019



(bearbeitet von H. Hagemann)

- ii₁) N-unsubstituierte 1019

- ii₂) N-substituierte 1020

1. aus Isocyanaten mit Carbonyldihalogeniden 1020

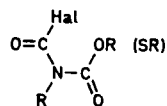
2. aus Carbamidsäure-fluoriden mit Phosgen 1020

3. aus 3,5-Dioxo-1,2,4-dithiazolidinen mit Halogen 1022

4. aus N-Halogencarbonyl-thiocarbamidsäure-S-estern mit
Halogen 1022

- ii₃) Bis-[fluorcarbonyl]-chlor-amin 1023

- i₂) N-Halogencarbonyl-carbamidsäure-ester bzw. -thiocarbamidsäure-S-ester 1023

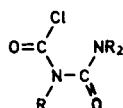


(bearbeitet von U. Kraatz)

1. aus Chlorcarbonyl-isocyanat mit Hydroxy-Verbindungen bzw.
Thiolen 1023

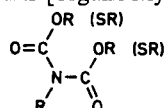
2. aus Carbamidsäure-estern bzw. Thiocarbamidsäure-S-estern mit
Phosgen 1024

3. aus Imino-kohlensäure- bzw. Imino-thiokohlensäure-diestern mit Phenolen 1024
4. aus Bis-[chlorcarbonyl]-methyl-amin mit Phenolen 1025
- i₃) N-Chlorcarbonyl-harnstoffe (Allophansäure-chloride) 1026



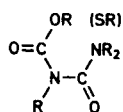
(bearbeitet von U. Kraatz)

1. aus Phosgen 1026
- 1.1 mit Harnstoffen 1026
- 1.2 mit Isoharnstoffen 1027
2. aus Isocyanaten 1028
- 2.1 mit Bortrichlorid 1028
- 2.2 mit Carbamidsäure-chloriden 1028
- 2.3 mit Aminen 1028
3. aus N-Chlorcarbonyl-chlorformamidinen durch Hydrolyse 1029
- i₄) Bis-[organooxycarbonyl]- bzw. Bis-[organothio-carbonyl]-amine 1029



(bearbeitet von U. Kraatz)

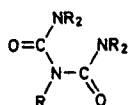
1. aus Chlorameisensäure-estern mit Aminen bzw. Carbamidsäure-estern 1029
2. N-Chlorcarbonyl-carbamidsäure-estern mit Hydroxy-Verbindungen bzw. Thiolen 1031
3. aus Organooxycarbonyl-isocyanaten mit Hydroxy-Verbindungen 1031
4. aus Oxalsäure-amid-estern durch Oxidation 1031
5. aus unsubstituierten Imido-dicarbonsäureestern durch Alkylierung .. 1032
6. durch Hydrolyse von S-Alkyl-N-(alkylthio-imino-methyl)-isothio-harnstoffen (Dithiobiuret) 1032
- i₅) N-(Organooxycarbonyl)- bzw. N-(Organothio-carbonyl)-harnstoffe ... 1032 (Allophansäureester)



(bearbeitet von U. Kraatz)

1. aus Carbamidsäure-chloriden mit Carbamidsäure-estern 1032
2. aus Isocyansäure mit Hydroxy-Verbindungen 1033
3. aus Isocyanaten 1033
- 3.1 mit Alkyl-bis-[butylthio]-boranen 1033
- 3.2 mit Carbamidsäure-estern bzw. Thiocarbamidsäure-S-estern 1033
- 3.3 mit Aminen aus Alkoxycarbonyl- bzw. (Alkylthio-carbonyl)-isocyanaten 1034
4. aus Harnstoffen 1035
- 4.1 mit Kohlensäure-diestern 1035
- 4.2 mit Alkoholen bzw. Thiolen aus N-Chlorcarbonyl-harnstoffen (Allophansäure-chloride) 1035
- 4.3 mit Chlorameisensäure-estern 1036
5. aus 2,4-Dioxo-1,3-diazetidinen bzw. 2,4,6-Trioxo-tetrahydro-1,3,5-oxadiazinen mit Alkoholen bzw. Thiolen 1036
6. aus Ethoxycarbonyl-cyanamiden durch Hydrolyse 1037
7. aus N-(Amino-thiocarbonyl)-carbamidsäure-ester durch Desulfurierung 1037

i ₆) Bis-[aminocarbonyl]-amine (Biurete)	1038
--	------



(bearbeitet von U. Kraatz)

ii ₁) Biuret	1038
--------------------------------	------

ii ₂) substituierte Biurete	1038
---	------

1. aus Isocyanaten	1038
--------------------------	------

1.1 mit Harnstoffen	1038
---------------------------	------

1.2 mit Hydroxylamin bzw. N-Acyl-hydroxylaminen	1039
---	------

2. aus N-Chlorcarbonyl-harnstoffen mit Aminen bzw. Hydrazinen .	1040
---	------

3. aus N-Alkoxycarbonyl-harnstoffen mit Aminen bzw.	
---	--

Harnstoffen	1040
-------------------	------

4. aus 1-Nitro-biuret mit Aminen	1042
--	------

5. aus 2,4-Dioxo-1,3-diazetidinen bzw. 2,4,6-Trioxo-tetrahydro-	
---	--

1,3,5-oxadiazinen mit Aminen	1042
------------------------------------	------

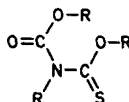
6. aus 2,4,6-Trioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen, Cyan-guanidinen	
--	--

bzw. Dicyanamiden durch Hydrolyse	1043
---	------

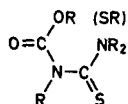
$\alpha\alpha_2$) mit einer Carbonyl- und einer Thiocarbonyl-Funktion	1044
--	------

(bearbeitet von U. Kraatz)

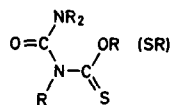
i ₁) Organooxycarbonyl-(organooxy-thiocarbonyl)-amine	1044
---	------



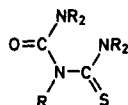
i ₂) N-Organooxycarbonyl- bzw. N-(Organothio-carbonyl)-thioharnstoffe .	1045
---	------



i ₃) N-(Organooxy-thiocarbonyl)- bzw. N-(Organothio-thiocarbonyl)-harnstoffe	1046
--	------



i ₄) Aminocarbonyl-(amino-thiocarbonyl)-amine (Thiobiuret)	1047
--	------



1. aus Isocyanaten mit Thioharnstoffen bzw. aus Isothiocyanaten	
---	--

mit Harnstoffen	1047
-----------------------	------

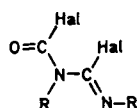
2. aus Aminocarbonyl-thiocyanaten mit Aminen	1049
--	------

3. durch andere Methoden	1049
--------------------------------	------

$\alpha\alpha_3$) mit einer Thiocarbonyl- und einer Imino-Funktion	1050
---	------

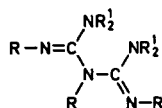
(bearbeitet von U. Kraatz)

i ₁) N-(Halogen-imino-methyl)-carbamidsäure-halogenide	1050
--	------



1. aus Thioharnstoffen mit Phosgen	1050
2. aus Carbodiimiden mit Phosgen	1051
i ₂) N-Carbamidino-carbaminsäure-ester bzw. -thiocarbaminsäure-S-ester	1051
$ \begin{array}{c} \text{OR (SR)} \\ \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{NR}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{N-R} \end{array} $	
i ₃) N-Imino-organooxy-methyl)-harnstoffe	1052
$ \begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{O-R} \\ \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{N-R} \end{array} $	
i ₄) N-Carbamidino-harnstoffe	1054
$ \begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{NR}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{N-R} \end{array} $	
αα ₄) mit zwei Thiocarbonyl-Funktionen	1055
(bearbeitet von U. Kraatz)	
i ₁) Bis-[organooxy-thiocarbonyl]- bzw. Bis-[organothio-thiocarbonyl]-amine sowie N-(Organooxy-thiocarbonyl)-dithiocarbaminsäure-ester ..	1055
$ \begin{array}{c} \text{OR (SR)} \quad \text{OR (SR)} \\ \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} $	
1. aus Thiocarbaminsäure-O-estern mit Thiokohlensäure-chlorid-estern	1055
2. aus Thiocarbonyl-bis-thiocyanat mit Alkoholen	1056
i ₂) N-(Organooxy-thiocarbonyl)-thioharnstoffe	1057
$ \begin{array}{c} \text{O-R} \\ \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{NR}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} $	
1. aus Thiokohlensäure-chlorid-O-estern mit Thioharnstoffen	1057
2. aus Chlorformamidinen mit Dithiokohlensäure-O-estern	1057
3. aus S-(Amino-thiocarbonyl)-thiokohlensäure-O-arylester-aryl-imiden	1057
4. aus (Organooxy-thiocarbonyl)-isothiocyanaten mit Aminen	1058
i ₃) N-(Organothio-thiocarbonyl)-thioharnstoffe	1058
$ \begin{array}{c} \text{S-R} \\ \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{NR}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} $	
1. aus (Organothio-thiocarbonyl)-isothiocyanaten mit Aminen	1058
2. aus N'-Aryl-N-(bis-[organothio]-methylen)-thioharnstoffen durch Solvolyse	1059
3. aus N-Cyan-dithiocarbamaten durch Thiolyse	1059
4. aus N-(Amino-thiocarbonyl)-dithiocarbaminsäure durch Alkylierung	1060
i ₄) Bis-[amino-thiocarbonyl]-amine (Dithiobiurete)	1060
$ \begin{array}{c} \text{NR}_2 \quad \text{NR}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{C}=\text{S} \\ \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{S} \end{array} $	

1. aus Thiocarbamidsäure-chloriden mit Aminen	1060
2. aus Isothiocyanaten mit Thioharnstoffen	1060
3. aus (Amino-thiocarbonyl)-isothiocyanaten mit Aminen	1061
4. aus Bis-[thioureido]-silanen mit Thiocarbonyl-bis-imidazol	1062
5. aus 5-Amino-3-thioxo-3H-1,2,4-dithiazol mit Aminen	1063
6. aus N-(Amino-benzylthio-methylen)-thioharnstoffen, Cyanamiden bzw. Dicyanamiden durch Thiolyse	1063
7. aus N-(Arylamino-thiocarbonyl)-dithiocarbamidsäuren mit Aminen	1064
$\alpha\alpha_5$) mit einer Thiocarbonyl- und einer Imino-Funktion	1065
(bearbeitet von U. Kraatz)	
i ₁) N-(Halogen-imino-methyl)-thiocarbamidsäure-halogenide	1065
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{N}-\text{R} \end{array}$	
i ₂) N-(Imino-organooxy-methyl)-thiocarbamidsäure-O-ester bzw. N- (Imino-organothio-methyl)-dithiocarbamidsäure-ester	1065
$\begin{array}{c} \text{OR (SR)} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{N}-\text{R} \end{array}$	
i ₃) N-Carbamidino-thiocarbamidsäure-O-ester bzw. -dithiocarbamid- säure-ester	1066
$\begin{array}{c} \text{OR (SR)} \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{NR}_2 \end{array}$	
i ₄) N-(Alkoxy-imino-methyl)-thioharnstoffe	1068
$\begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{O}-\text{R} \end{array}$	
i ₅) N-Carbamidino-thioharnstoffe	1069
$\begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{NR}_2 \end{array}$	
$\alpha\alpha_6$) mit zwei Imin-Funktionen	1072
(bearbeitet von U. Kraatz)	
i ₁) Carbamidino-(chlor-imino-methyl)-amine	1072
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{NR}_2 \end{array}$	
i ₂) Bis-[imino-organooxy-methyl]-amine	1073
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{O}-\text{R} \end{array}$	
i ₃) (Imino-organooxy-methyl)-carbamidino-amine	1073
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}=\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{NR}_2 \end{array}$	

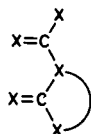
i₄) Bis-[carbamidino]-amine (Biguanide) 1074ii₁) unsubstituiert 1074ii₂) substituierte 1075

1. aus Carbamidino-cyanamiden (Cyan-guanidinen) durch Aminolyse 1075

2. aus Carbamidino-(chlor-imino-methyl)-aminen mit Aminen 1077

3. aus 1-Aryl-biguaniden durch Alkylierung 1077

β) cyclische 1077

β₁) mit einem Kohlensäure-C-Atom im Ring 1078ββ₁) ohne C,N-Doppelbindung im Ring 1078

(bearbeitet von B. Baasner)

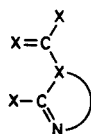
1. aus Carbamidsäure-Derivaten 1078

1.1 mit Phosgen bzw. Thiophosgen und Folgereaktionen 1078

1.2 mit Isocyanaten bzw. Isothiocyanaten und Folgereaktion 1082

1.3 mit Chlorameisensäureestern bzw. anderen reaktiven Kohlensäure-Derivaten 1085

2. aus bifunktionell-subst. Ethanen durch Cyclisierung 1087

ββ₂) mit einer C,N-Doppelbindung im Ring 1092i₁) ohne exocyclischem Brückenheteroatom 1092

(bearbeitet von B. Baasner)

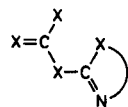
1. aus cyclischen Carbamidsäure-Derivaten 1092

1.1 mit Isocyanaten 1092

1.2 mit Chlorameisensäureestern 1093

1.3 mit Schwefelkohlenstoff und Methyljodid 1094

2. aus anderen cyclischen Dikohlensäure-Derivaten mit Alkylierungsmitteln 1094

i₂) mit exocyclischem Brückenheteroatom 1095

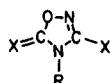
(bearbeitet von U. Petersen)

β₂) mit zwei Kohlensäure-C-Atomen im Ring 1096ββ₁) und einer Imino-Funktion im Ring 1096

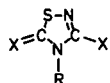
(bearbeitet von H. Salzberg)

i₁) fünfgliedrige 1096

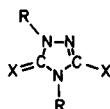
- ii₁) 3,5-diheterofunktionell subst. 4,5-Dihydro-1,2,4-oxadizaole 1097



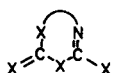
- ii₂) 3,5-diheterofunktionell subst. 4,5-Dihydro-1,2,4-thiadiazole 1098



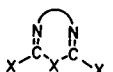
- ii₃) 3,5-diheterofunktionell subst. 4,5-Dihydro-1,2,4-triazole 1099



1. durch Ringschlußreaktion 1099
2. durch Reaktionen am vorhandenen Ringsystem 1100
i₂) sechsgliedrige 1101



- $\beta\beta_2$) und zwei Imino-Funktionen im Ring 1102

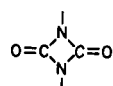


(bearbeitet von H. Salzburg)

- $\beta\beta_3$) und zwei exocyclischen C,X-Doppelbindungen 1103

- i₁) viergliedrige 1103
(bearbeitet von W. Schäfer)

- ii₁) 2,4-Dioxo-1,3-diazetidine 1103

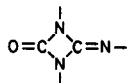


- Herstellung 1103

1. aus Isocyanaten 1103
2. aus Chlorcarbonyl-harnstoffen (Alophansäure-chloriden) 1107
3. nach anderen Verfahren 1108

- Umwandlung 1109

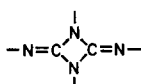
- ii₂) 2-Imino-4-oxo-1,3-diazetidine 1111



- Herstellung 1111

- Umwandlung 1113

- ii₃) 2,4-Bis-[imino]-1,3-diazetidine 1115

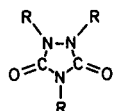


- Herstellung 1115

1. aus Carbodiimiden 1115
2. aus anderen Kohlensäure-Derivaten 1116

Umwandlung	1117
ii ₄) 1,3-Oxazetidine, 1,3-Dithiethane bzw. 1,3-Thiazetidine	1117
$\begin{array}{ccc} \text{x}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}=\text{x} & \text{x}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C}=\text{x} & \text{x}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}=\text{x} \end{array}$	
i ₂) fünfgliedrige	1120
(bearbeitet von H. Salzburg)	
ii ₁) 1,2,4-Dioxazolidine	1120
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{x}=\text{C} \quad \text{C}=\text{x} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
ii ₂) 1,2,4-Dithiazolidine	1120
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{x}=\text{C} \quad \text{C}=\text{x} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
iii ₁) 3,5-Dioxo-1,2,4-dithiazolidine	1120
iii ₁) N-unsubstituierte	1120
iii ₂) N-substituierte	1121
iii ₂) 3-Imino-1,2,4-dithiazolidine	1122
ii ₃) 5-Oxo-1,2,4-oxadiazolidine	1123
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{x} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
iii ₁) 3,5-Dioxo-Derivate	1123
iii ₂) 2-Organo-5-oxo-Derivate	1124
iii ₃) 4-Organo-5-oxo-Derivate	1124
iii ₄) 2,4-Diorgano-3,5-dioxo-Derivate	1125
ii ₄) 2,5-Dioxo-1,3,4-oxadiazolidine	1128
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	
ii ₅) 1,2,4-Thiadiazolidine	1129
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{S}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{x}=\text{C} \quad \text{C}=\text{x} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
iii ₁) 5-Oxo-Derivate	1129
iii ₂) 5-Imino-Derivate	1130
ii ₆) 2,5-Dioxo- bzw. 2,5-Bis-[imino]-1,3,4-thiadiazolidine	1133
$\begin{array}{ccc} \text{R} & \text{R} & \text{R} \\ \diagdown & \diagup & \diagdown \\ \text{N} & -\text{N}- & \text{N} \\ \diagup & \diagdown & \diagup \\ \text{O}=\text{C} & -\text{C}- & \text{C}=\text{N}-\text{R} \\ \diagdown & \diagup & \diagdown \\ \text{S} & & \text{S} \end{array}$	
iii ₁) N-unsubstituierte Derivate	1133
iii ₂) N-substituierte Derivate	1133
ii ₇) 1,2,4-Triazolidine	1134

iii ₁) 3,5-Dioxo-Derivate (Urazole)	1134
---	------



iii ₁) un- bzw. 4-substituierte	1134
---	------

iii ₂) 1-Organo-Derivate	1136
--	------

iii ₃) 1,2-Diorgano-Derivate	1136
--	------

iii ₄) 1,4-Diorgano-Derivate	1137
--	------

1. durch Ringschlußreaktionen	1137
-------------------------------------	------

2. durch Additionsreaktionen an 3,5-Dioxo-4-organo-4,5-dihydro-3H-1,2,4-triazolen	1139
---	------

3. durch Substitutionsreaktionen am Ringsystem	1142
--	------

iii ₅) 1,2,4-Triorgano-Derivate	1143
---	------

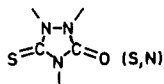
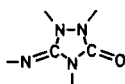
1. durch Ringschlußreaktionen	1143
-------------------------------------	------

2. durch Additionsreaktionen an 3,5-Dioxo-4-organo-4,5-dihydro-3H-1,2,4-triazolen	1143
---	------

3. durch Substitutionsreaktionen am Ringsystem	1145
--	------

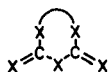
4. durch spezielle Reaktionen	1147
-------------------------------------	------

iii ₂) 3-Oxo-5-thioxo-, 5-Imino-3-oxo-, 3,5-Dithioxo- bzw. 5-Imino-3-thioxo-Derivate	1147
--	------



i ₃) sechs- und siebengliedrige	1152
(bearbeitet von H. Salzburg)	

ii ₁) ohne Doppelbindung im Ring	1152
--	------



1. durch Ringschlußreaktionen	1153
-------------------------------------	------

1.1 durch Cycloacylierung bzw. Cycloalkylierung	1153
---	------

1.1.1 aus Bis-kohlensäure-Derivaten	1153
---	------

1.1.2 aus Thioharnstoffen mit N-(1-Chlor-alkyl)-carbamidsäure-chloriden	1155
---	------

1.1.3 aus Isocyanaten mit Aldehyd-aminen	1155
--	------

1.1.4 aus Biureten mit Aldehyden bzw. Ketonen	1156
---	------

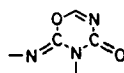
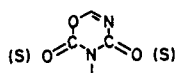
1.1.5 aus Imido-dicarbonsäure-Derivaten mit ambidenten Nucleophilen	1157
---	------

1.2 durch Cyclo-oligomerisierung	1158
--	------

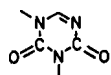
2. aus 2,4-Dioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen unter Erhalt des Ringsystems	1160
---	------

ii ₂) mit einer Doppelbindung im Ring	1163
---	------

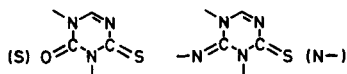
iii ₁) 2,4-Dioxo-, 2(4)-Oxo-4(2)-thioxo-, 2,4-Dithioxo- bzw. 2-Imino-4-oxo-3,4-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazine	1163
--	------



iii ₂) 2,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazine(5-Azaurazile) ..	1164
---	------

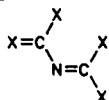


1. durch Ringschluß1164
 - 1.1 aus N-(1-Alkoxy-alkylidenamino-carbonyl)- bzw. N-(1-Ureido-alkyliden)-harnstoffen1164
 - 1.2 aus N-Acyl-N'-cyan-harnstoffen1164
 - 1.3 aus N-(Aminocarbonyl)-harnstoffen mit Carbonsäureestern bzw. aus N-(1-Imino-alkyl)-harnstoffen mit Isocyananten1165
 - 1.4 aus Harnstoff mit Tris-[formylamino]-methan1165
2. durch Ringumwandlung aus Harnsäure, 1-Cyanmethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidinen bzw. 2-Imino-4-oxo-3,4-dihydro-2H-1,3,5-oxadiazinen1166
- iii₃) 2-Oxo-thioxo-, 2,4-Dithioxo-, 4-Imino-2-thioxo- und 2,4-Bis-[imino]-1,2,3,4-tetrahydro-1,3,5-triazine1167



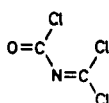
b) über ein Imin-N-Atom verknüpft1170

a) offenkettige1170



α₁) mit einer Carbonyl-Gruppe1170

αα₁) und drei Chlor-Funktionen (Chlorcarbonyl-isocyaniddichlorid)1170



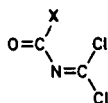
(bearbeitet von H. Hagemann)

Herstellung1170

1. aus Phosgen mit Chlorcyan1170
2. aus N-Methyl-carbamidsäure-chlorid bzw. Methylisocyanat durch Chlorierung1171
3. aus Trichlormethyl-isocyaniddichlorid1171
 - 3.1 mit Aldehyden1171
 - 3.2 mit Carbonsäureanhydriden1172

Umwandlung1172

αα₂) und einer Dichlormethylen-Funktion1174



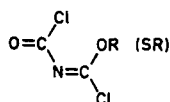
(bearbeitet von H. Hagemann)

1. aus Chlorcarbonyl-isocyaniddichlorid1174
 - 1.1 mit protischen Nucleophilen1174
 - 1.2 mit gespannten Ringen1175
 - 1.3 mit Aldehyden1176
2. aus N-Alkoxycarbonyl-dithiocarbamidsäure-estern bzw. Alkoxy-carbonylisothiocyanaten durch Chlorierung1176

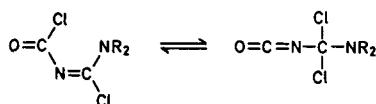
αα₃) und zwei isolierten Chlor-Funktionen1177

(bearbeitet von H. Salzburg)

i₁) N-[Chlor-organooxy (bzw. organothio)-methylen]-carbamidsäure-chloride1177



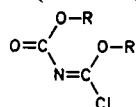
i ₂) N-(Amino-chlor-methylen)-carbamidsäure-chloride	1178
--	------



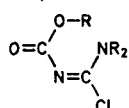
αα ₄) und einer Chlor-Funktion	1179
--	------

(bearbeitet von H. Salzburg)

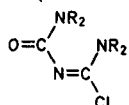
i ₁) N-(Chlor-organooxy-methylen)-carbamidsäure-ester	1179
---	------



i ₂) N-(Amino-chlor-methylen)-carbamidsäure-ester	1181
---	------

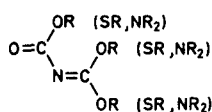


i ₃) N-(Chlor-amino-methylen)-harnstoffe	1181
--	------

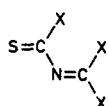


αα ₅) und ohne Halogen-Funktion	1182
---	------

(bearbeitet von H. Salzburg)

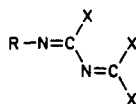


α ₂) mit einer Thiocarbonyl-Funktion	1185
--	------



(bearbeitet von H. Salzburg)

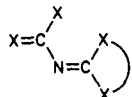
α ₃) mit zwei Imino-Funktionen	1186
--	------



(bearbeitet von H. Salzburg)

β) cyclische	1188
--------------------	------

β ₁) mit einem Imino-kohlensäure-C-Atom im Ring	1188
---	------

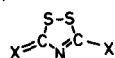


(bearbeitet von U. Petersen)

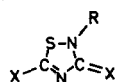
β ₂) mit zwei Kohlensäure-C-Atomen und einer Imino-Funktion im Ring	1196
---	------

(bearbeitet von H. Salzburg)

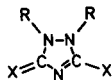
ββ ₁) 3,5-diheterofunktionell-subst. 5H-1,2,4-Dithiazole	1196
--	------



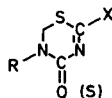
ββ ₂) 3,5-diheterofunktionell-subst. 2,3-Dihydro-1,2,4-thiadiazole	1199
--	------



$\beta\beta_3$) 3,5-diheterofunktionell-subst. 2,5-Dihydro-1,2,4-triazole 1200



$\beta\beta_4$) 2-heterofunktionell-subst. 4-Oxo- bzw. 4-Thioxo-5,6-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazine 1201

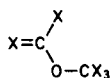


II. Dikohlensäure-Derivate mit Orthokohlensäure-Funktionen 1203

a) mit einer Orthokohlensäure-Funktion 1203

(bearbeitet von A. Marhold)

α) über ein Sauerstoff-Atom verknüpft 1203



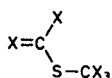
α_1) Halogenameisensäure-trifluormethylester 1203

α_2) Kohlensäure-trichlormethylester-Derivate 1204

$\alpha\alpha_1$) Chlorameisensäure-trichlormethylester (Diphosgen) 1204

$\alpha\alpha_2$) Kohlensäure-ester-trichlormethylester 1204

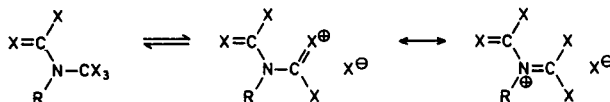
β) über ein Schwefel-Atom verknüpft 1205



β_1) Thiokohlensäure- und Dithiokohlensäure-halogenid-S-trifluormethylester 1205

β_2) Imino-thiokohlensäure-chlorid-trihalogenmethylester 1206

γ) über ein Amin-N-Atom verknüpft 1206



γ_1) Halogenameisensäure-trihalogenmethylamide 1206

$\gamma\gamma_1$) Derivate mit einer NH-Gruppe 1206

$\gamma\gamma_2$) N-Alkyl- bzw. N-Aryl-Derivate 1207

γ_2) N-Trifluormethyl-carbaminsäure-ester 1208

$\gamma\gamma_1$) mit einer NH-Gruppe 1208

$\gamma\gamma_2$) N-Halogen-Derivate 1209

$\gamma\gamma_3$) Trifluormethyl-fluorformamidine 1209

γ_3) Tetraalkyl-subst. Biuret-trichloride 1209

b) mit zwei Orthokohlensäure-Funktionen 1210

(bearbeitet von A. Marhold)

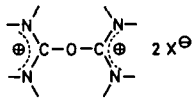
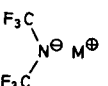
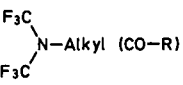
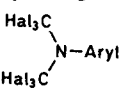
α) über ein Sauerstoff-Atom verknüpft 1210

α_1) Bis-[trifluormethyl]-ether 1210

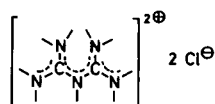


α_2) Bis-[trichlormethyl]-ether 1210



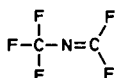
α_3) Bis-formamidiniumether-Salze	1211
	
β) über ein Schwefel-Atom verknüpft	1211
β_1) Bis-[trihalogenmethyl]-sulfane	1211
	
β_2) Bis-[trichlormethyl]-sulfon	1212
	
β_3) Tetrahalogen-1,3-dithietane und deren S-Oxidations-Derivate	1212
	
γ) über ein Amin-N-Atom verknüpft	1212
γ_1) Bis-[trihalogenmethyl]-amine	1212
$\gamma\gamma_1$) Bis-[trifluormethyl]-amin	1213
	
$\gamma\gamma_2$) Salze des Bis-[trifluormethyl]-amins	1214
	
$\gamma\gamma_3$) Alkyl- bzw. Acyl-bis-[trifluormethyl]-amine	1214
	
1. aus Metallsalzen des Bis-[trifluormethyl]-amins	
2. aus Bis-[trifluormethyl]-halogen-aminen	
3. durch Elektrofluorierung	
$\gamma\gamma_4$) Aryl-bis-[trihalogenmethyl]-amine	1216
	
1. aus N,N-Dimethyl- bzw. N-Methyl-N-trifluormethyl-anilinen durch Chlorierung	
2. aus N-Aryl-N-trifluormethyl-carbaminsäure-fluoriden mit Schwefel(IV)-fluorid	
3. aus N-Trichlormethyl-N-trifluormethyl-anilinen durch Fluorierung	
4. durch Aromatisierung von Bis-[trifluormethyl]-cyclohexyl- aminen	
$\gamma\gamma_5$) N-heterosubstituierte Bis-[trifluormethyl]-amine	1217
	
i_1) Bis-[trifluormethyl]-halogen-amine	1217

i ₂) N,N-Bis-[trifluormethyl]-hydroxylamine bzw. deren Oxidations- produkte	1218
i ₃) N,N-Bis-[trifluormethyl]-thiohydroxylamine	1219
i ₄) Bis-[trifluormethyl]-nitroso- bzw. -nitro-amine	1219
γ ₂) Peralkyl-biguanidiminium-dihalogenide	1220



c) über ein Imin-N-Atom verknüpft	1220
(bearbeitet von W. Schäfer)	

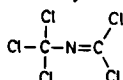
α) Trihalogenmethyl-isocyaniddihalogenide	1220
α ₁) Trifluormethyl-isocyaniddifluorid	1220



Herstellung	1220
1. aus N,N-Bis-[trifluormethyl]-carbaminsäure-fluorid bzw. Tetrafluor- 2-trifluormethyl-1,2-oxazetidin	1220
2. aus Bis-[trifluormethyl]-amin bzw. seinen Salzen	1221
3. aus Bis-[trifluormethyl]-halogen-aminen unter Dehalogenierung	1221
4. aus Trichlormethyl-isocyaniddichlorid mit Natriumfluorid	1221
5. aus Chlorcyan	1222

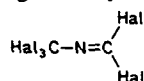
Umwandlung	1222
------------------	------

α ₂) Trichlormethyl-isocyaniddichlorid	1225
--	------

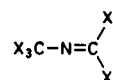


Herstellung	1225
Umwandlung	1226

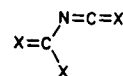
α ₃) Trihalogenmethyl-isocyaniddihalogenide mit verschiedenen Halogen-Atomen ..	1229
---	------



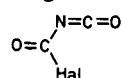
β) N-(Tribeterofunktionell-subst. Methyl)-iminokohlensäure-Derivate mit mindestens einer Alkoxy-, Alkylthio- bzw. Amino-Gruppe	1230
---	------



III. Dikohlensäure-Derivate mit einer Isocyanat-, Isothiocyanat- bzw. Carbodiimid-Funktion	1234
α) und einer einfachen Kohlensäure-Funktion	1234



α) mit einer Isocyanat-Funktion	1234
α ₁) Carbonyl-isocyanate (Isocyanato-ameisensäure-Derivate)	1234
(bearbeitet von H. Hagemann)	
αα ₁) Halogencarbonyl-isocyanate	1234



i ₁) Fluorcarbonylisocyanat	1234
---	------

i ₂) Chlorcarbonylisocyanat	1235
Herstellung	1235
Umwandlung	1236
$\alpha\alpha_2$) Organooxycarbonyl-, (Organothio-carbonyl)- bzw. Aminocarbonyl- isocyanate	1238
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \quad (\text{SR}, \text{NR}_2) \end{array}$	
1. aus Carbamidsäure-Derivaten	1239
2. aus Carbonyl-isocyanidchloriden mit Methansulfonsäure	1240
3. aus N-(1-Chlor-alkylden)-carbamidsäure-chloriden mit Methan- sulfonsäure	1240
4. aus Chlorcarbonyl-isocyanat	1241
4.1 mit protischen Nucleophilen	1241
4.2 mit gespannten Ringen	1244
4.3 mit Aldehyden, Ketonen bzw. Iminen	1244
4.4 mit N-Nitroso-aminen	1245
α_2) Thiocarbonyl-isocyanate	1246
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
Herstellung	1246
1. aus 4,5-Dioxo-4,5-dihydro-1,3-thiazolen durch Thermolyse	1246
2. aus dimeren Thiocarbonyl-isocyanaten	1247
3. aus 5-Amino-3-oxo-3H-1,2,4-dithiazolen durch Schwefelextusion	1248
4. Aminocarbonyl-isothiocyanate als verkappte (Amin-thiocarbonyl)- isocyanate	1248
Umwandlung	1248
α_3) Iminocarbonyl-isocyanate	1249
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ -\text{N}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
β) mit einer Isothiocyanat-Funktion	1250
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
β_1) Carbonyl-isothiocyanate	1250
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	
Herstellung	1251
1. aus Thiocyanaten durch Acylierung	1251
2. aus Carbonyl-thiocyanaten durch Umlagerung	1253
3. aus Thiocarbonyl-isocyanaten durch Umlagerung	1254
4. aus Cyansäure bzw. Isocyanaten mit Thiocyansäure	1254
Umwandlung	1255
1. Umsetzung mit Mono- bzw. Bis-nucleophilen	1255
2. Cycloadditionen	1257
β_2) Thiocarbonyl-isothiocyanate	1258
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	

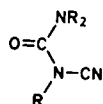
Herstellung	1258
1. aus Thiocyanaten durch Thioacylierung	1258
2. aus Thiocarbonyl-thiocyanaten durch Umlagerung	1260
3. aus 5-Amino-3-thioxo-3H-1,2,4-dithiazolen	1261
Umwandlung	1261
β_3) Iminocarbonyl-isothiocyanate	1262
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \\ -\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	
Herstellung	1263
1. aus Iminokohlensäure-chlorid-Derivaten mit Thiocyanat	1263
2. aus Sulfenyl-thiocyanaten mit Isonitrilen	1264
Umwandlung	1264
γ) mit einer Carbodiimid-Funktion	1264
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}=\text{N}- \\ \\ (\text{S})\text{O}=\text{C} \\ \\ \text{X} \end{array}$	
(bearbeitet von J. Goerdeler)	
Herstellung	1265
1. aus Acyl-thioharnstoffen durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff ...	1265
2. aus Isothioharnstoff mit Silbercyanat	1266
3. aus 5-Amino-3-imino-3H-1,2,4-dithiazolen	1267
Umwandlung	1267
b) und einer zusätzlichen Orthokohlensäure-Funktion	1268
(bearbeitet von H. Hagemann)	
α) triheterosubstituierte Methyl-isocyanate	1268
$\text{X}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	
α_1) Trifluormethyl-isocyanate	1268
1. aus Chlorcarbonyl-isocyaniddichlorid durch Fluorierung	1269
2. aus Trifluoracetylazid durch Thermolyse	1269
3. nach speziellen Methoden	1270
α_2) andere Trihalogenmethyl-isocyanate	1271
α_3) andere triheterosubstituierte Methyl-isocyanate	1271
β) triheterosubstituierte Methyl-isothiocyanate	1272
$\text{X}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	
β_1) Trifluormethyl-isothiocyanat	1272
1. aus Trifluormethyl-isocyaniddifluorid	1272
2. aus Bis-[trifluormethyl]-amin	1272
3. aus (Dichlor-fluor-methyl)-isothiocyanat durch Fluorierung	1272
β_2) andere Trihalogenmethyl- und (Chlorsulfenyl-dihalogen-methyl)-isothio-	
cyanate	1273
γ) Trifluormethyl-carbodiimide	1273
$\text{F}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$	
1. aus Trifluormethyl-isocyaniddifluorid mit prim. Aminen	1274
2. aus Nitroso-trifluor-methan mit Methylisonitril durch Thermolyse	1274

IV. Dikohlensäure-Derivate mit einer Cyan-Funktion

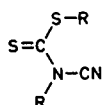
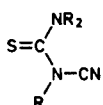
a) und einer einfachen Kohlensäure-Funktion

(bearbeitet von F. Lieb)

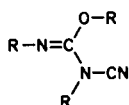
α) über ein Sauerstoff- bzw. Schwefel-Atom verknüpft	1275
α_1) über ein Sauerstoff-Atom	1275
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{X}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CN} \end{array}$	
α_2) über ein Schwefel-Atom	1275
$\alpha\alpha_1$) Halogencarbonyl-thiocyanate	1275
$\begin{array}{c} \text{Hal} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
$\alpha\alpha_2$) Organooxycarbonyl-thiocyanate	1275
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
$\alpha\alpha_3$) (Organothio-carbonyl)- bzw. (Organothio-thiocarbonyl)-thiocyanate	1276
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R} \\ \\ (\text{S}) \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
$\alpha\alpha_4$) Aminocarbonyl-thiocyanate	1276
$\begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
$\alpha\alpha_5$) (Amino-thiocarbonyl)-thiocyanate	1277
$\begin{array}{c} \text{NR}_2 \\ \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
$\alpha\alpha_6$) (Hydrazino-thiocarbonyl)-thiocyanate	1277
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \quad \\ \text{S}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
$\alpha\alpha_7$) Carbamidino-thiocyanate	1277
$\begin{array}{c} \text{N}- \\ \\ -\text{N}=\text{C} \\ \\ \text{S}-\text{CN} \end{array}$	
β) über ein Amin-N-Atom verknüpft	1278
β_1) Organooxycarbonyl-cyanamide	1278
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{CN} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
1. aus Cyanamiden	1278
2. aus Dialkoxymethylen-cyanamiden	1280
3. aus (Alkoxy-imino-methyl)-cyanamiden	1280
4. aus (1-Chlor-alkyl)-isocyanaten mit Alkoxycarbonyl-trimethylsilyl-carbodiimiden	1280
β_2) (Organothio-carbonyl)-cyanamide	1280
$\begin{array}{c} \text{S}-\text{R} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{N}-\text{CN} \\ \\ \text{R} \end{array}$	
1. aus Alkyl-dicyanamiden	1280
2. aus (Bis-[alkylthio]-methylene)-cyanamiden	1281

β_3) Aminocarbonyl-cyanamide (Cyan-harnstoffe) 1281

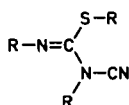
1. aus Alkyl-dicyanamiden 1281
2. aus Diaminomethylen-cyanamiden 1282
3. aus Harnstoffen mit Halogencyanen 1282
4. aus Cyanamid mit Isocyanaten 1283

 β_4) (Organothio-thiocarbonyl)-cyanamide 1283 β_5) (Amino-thiocarbonyl)-cyanamide (N-Cyan-thioharnstoffe) 1283

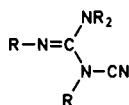
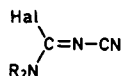
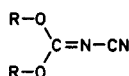
1. aus Dicyanamiden 1283
2. aus Cyanamid mit Isothiocyanaten 1284
3. aus Bis-[amino-thiocarbonyl]-aminen (Dithiobiureten) 1284

 β_6) (Organooxy-imino-methyl)-cyanamide 1284

1. aus Alkyl-dicyanamiden 1284
2. aus Cyansäureestern mit Cyanamiden 1285

 β_7) (Imino-organothio-methyl)-cyanamide 1286

1. aus Isothioharnstoffen mit Halogencyanen 1286
2. aus Alkyl-dicyanamiden 1286

 β_8) Carbamidino-cyanamide (N-Cyan-guanidine) 1287 γ) über ein Imin-N-Atom verknüpft 1288 γ_1) (Amino-halogen-methylen)-cyanamide 1288 γ_2) (Dialkoxymethylen)-cyanamide 1289

γ_3) (Alkoxy-alkylthio-methylen)-cyanamide	1290
$\begin{array}{c} \text{R-O} \\ \\ \text{C=N-CN} \\ \\ \text{R-S} \end{array}$	
γ_4) (Amino-organooxy-methylen)-cyanamide	1290
$\begin{array}{c} \text{R-O} \\ \\ \text{C=N-CN} \\ \\ \text{R}_2\text{N} \end{array}$	
1. aus Aryl-cyanaten mit Cyanamid bzw. Silylaminen	1291
2. Iminokohlensäure-estern	1291
3. aus (Bis-[organothio]-methylen)-cyanamiden	1292
4. aus Isoharnstoffen mit Halogencyanen	1292
γ_5) (Bis-[organothio]-methylen)-cyanamide	1292
$\begin{array}{c} \text{R-S} \\ \\ \text{C=N-CN} \\ \\ \text{R-S} \end{array}$	
γ_6) (Amino-organothio-methylen)-cyanamide	1296
$\begin{array}{c} \text{R-S} \\ \\ \text{C=N-CN} \\ \\ \text{R}_2\text{N} \end{array}$	
1. aus (Bis-[organothio]-methylen)-cyanamiden	1296
2. aus N-Cyan-thioharnstoffen durch Alkylierung	1297
3. aus Bis-[amino-thiocarbonyl]-aminen (Dithiobiureten)	1298
γ_7) Diaminomethylen-cyanamide (Dicyandiamide; Cyan-guanidine)	1299
$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \\ \\ \text{C=N-CN} \\ \\ \text{R}_2\text{N} \end{array}$	
1. aus (Amino-organooxy-methylen)-cyanamiden	1299
2. aus (Bis-[organothio]-methylen)-cyanamiden	1299
3. aus (Amino-organothio-methylen)-cyanamiden	1300
4. aus Cyanamiden	1301
4.1 durch Dimerisierung	1301
4.2 mit Chlorformamidiniumchlorid	1301
5. aus Dicyanamiden	1302
6. aus bzw. über Carbodiimiden	1302
7. aus Guanidinen	1304
7.1 mit Halogencyanen	1304
7.2 mit elektrophilen Reagentien	1304
7.3 mit ungesättigten Carbonyl-Verbindungen	1305
γ_8) (Amino-azido-methylen)-dicyanide	1205
$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N} \\ \\ \text{C=N-CN} \\ \\ \text{N}_3 \end{array}$	
b) und einer Orthokohlensäure-Funktion	1305
$\text{X}_3\text{C-X-CN}$	
(bearbeitet von A. Marhold)	
c) und einer Isocyanat-, Isothiocyanat bzw. Carbodiimid-Funktion	1306
X=C=N-CN	
(bearbeitet von P.H. Benders)	
α) Cyan-isocyanate	1306
β) Cyan-isothiocyanate	1307
γ) Cyan-carbodiimide	1307

d) mit zwei Cyan-Funktionen1308



(bearbeitet von P. H. Benders)

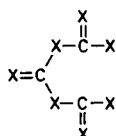
α) Dicyanoxid	1308
β) Dicyansulfan	1308
γ) Dicyansulfoxid	1310
δ) Dicyanamide	1310

C. Trikohlensäure-Derivate1313

I. mit einfachen Kohlensäure-Funktionen1313

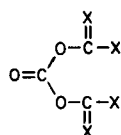
a) über ein Sauerstoff-, Schwefel- oder ein Amin-N-Atom verknüpft1313

α) mit drei einfachen Kohlensäure-Funktionen1313



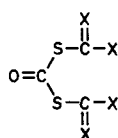
α_1) Carbonyl-bis-kohlensäure-Derivate	1313
(bearbeitet von A. Botta)	

$\alpha\alpha_1$) Trikohlensäure-Derivate (O,O-Carbonyl-bis-kohlensäure-Derivate)1313

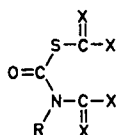


i_1) Trikohlensäure-dialkylester	1314
i_2) Dithiotrikohlensäure-S,S-diester	1314

$\alpha\alpha_2$) S,S'-Carbonyl-bis-kohlensäure-Derivate1315

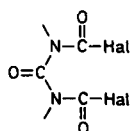


$\alpha\alpha_3$) S,N-Carbonyl-bis-kohlensäure-Derivate1315

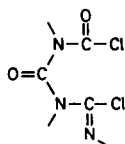


$\alpha\alpha_4$) Harnstoff-1,3-dicarbonsäure-Derivate (N,N'-Carbonyl-bis-kohlensäure-Derivate)1316

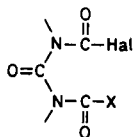
i_1) Harnstoff-1,3-bis-[carbonsäure-halogenide]1316



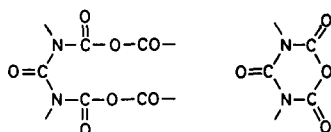
i ₂) Harnstoff-3-(carbonsäure-chlorid)-3-(carbonsäure-chlorid-imide)	1317
--	------



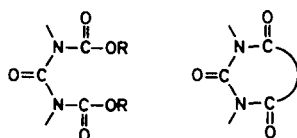
i ₃) Harnstoff-1,3-dicarbonsäure-monochloride	1318
---	------



i ₄) Harnstoff-1,3-dicarbonsäure-anhydride	1318
--	------



i ₅) Harnstoff-1,3-bis-[carbonsäure-ester]	1320
--	------



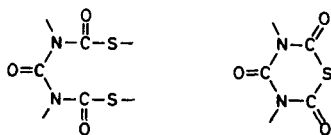
ii ₁) offenkettige	1320
--	------

1. aus Carbonyl-bis-isocyanat bzw. Alkoxycarbonyl-isocyanaten durch Additionreaktionen	1320
--	------

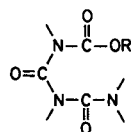
2. aus Carbamidsäureestern durch Kondensationsreaktionen	1321
--	------

ii ₂) cyclische	1323
---------------------------------------	------

i ₆) Harnstoff 1,3-bis-[thiocarbonsäure-S-Derivate]	1324
---	------



i ₇) Harnstoff-3-(carbonsäure-amid)-1-(carbonsäure-ester)	1325
---	------



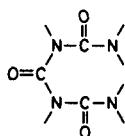
1. aus Kohlensäure- bzw. Dikohlensäure-Derivaten	1325
--	------

1.1 durch Addition	1325
------------------------------	------

1.2 durch Kondensationsreaktionen	1326
---	------

2. aus Trikohlenensäure-Derivaten	1326
---	------

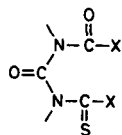
i ₈) Harnstoff 1,3-bis-[carbonsäure-amide] (Triurete)	1327
---	------



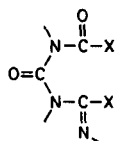
ii ₁) unsubstituiert	1327
--	------

ii ₂) substituierte	1330
---	------

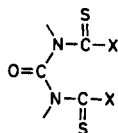
iii ₁) offenkettige	1330
1. aus Carbonyl-diisocyanat durch Additionsreaktionen	1330
2. aus Harnstoff-Derivaten durch Kondensation	1330
3. aus Trikohlsäure-Derivaten	1332
4. aus Isocyanaten	1333
iii ₂) cyclische	1333
i ₉) Harnstoff-3-carbonsäure-1-thiocarbonsäure-Derivate	1334



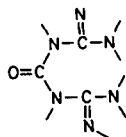
i ₁₀) Harnstoff-3-carbonsäure-1-(carbonsäure-imid)-Derivate	1336
---	------



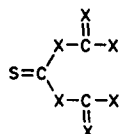
i ₁₁) Harnstoff-1,3-bis-[thio(bzw. dithio)carbonsäure]-Derivate	1337
---	------



i ₁₂) Harnstoff-1,3-bis-[carbamidine] (1,1'-Carbonyl-bis-guanidin)	1338
--	------



a ₂) Thiocarbonyl-bis-kohlensäure-Derivate	1339
--	------

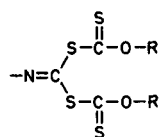


(bearbeitet von U. Kraatz)

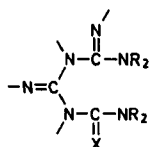
a ₃) Iminocarbonyl-bis-kohlensäure-Derivate	1341
---	------

(bearbeitet von U. Kraatz)

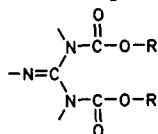
aa ₁) S,S'-Bis-[ethoxy-thiocarbonyl]-imino-dithiokohlensäure	1341
--	------



aa ₂) N-Aminocarbonyl- bzw. N-(Amino-thiocarbonyl)-biguanide	1342
--	------



$\alpha\alpha_3$) N,N' -Bis-[alkoxycarbonyl]-guanidine	1343
---	------



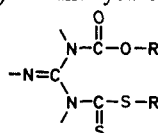
1. aus Guanidin	1343
-----------------------	------

1.1 mit Chlorameisensäureestern	1343
---------------------------------------	------

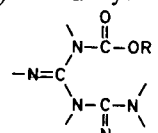
1.2 mit speziellen Kohlensäureestern	1344
--	------

2. aus S-Alkyl-N,N'-bis-[alkoxycarbonyl]-isothioharnstoffen	1344
---	------

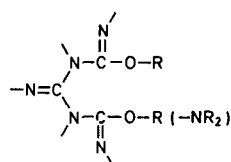
$\alpha\alpha_4$) N-Alkoxycarbonyl-N'-(alkylthio-thiocarbonyl)-guanidine	1345
---	------



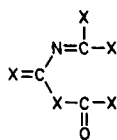
$\alpha\alpha_5$) N'-Alkoxycarbonyl-N-carbamidino-guanidine	1346
--	------



$\alpha\alpha_6$) N,N' -Bis-[alkoxy-imino-methyl]-guanidine bzw. N-Alkoxycarbonyl-biguanide	1346
--	------

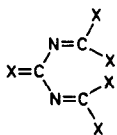


β) mit zwei einfachen Kohlensäure und einer endständigen Iminokohlensäure-Funktion	1347
---	------



(bearbeitet von A. Botta)

γ) mit einer einfachen Kohlensäure- und zwei endständigen Iminokohlensäure-Funktionen	1348
---	------



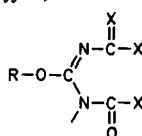
(bearbeitet von A. Botta)

b) über ein Amin-N- und ein Imin-N-Atom verknüpft	1349
--	-------------

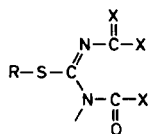
α) mit zwei einfachen endständigen Kohlensäure-Funktionen	1349
---	------

(bearbeitet von A. Botta)

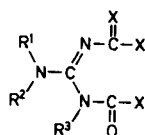
α_1) Isoharnstoff-1,3-dicarbonsäure-Derivate	1349
--	------



$\alpha\alpha_1$) Isoharnstoff-1,3-bis-[carbonsäure-ester]	1349
$\alpha\alpha_2$) Isoharnstoff-3-(carbonsäure-amid)-1-(carbonsäure-ester)	1350
$\alpha\alpha_3$) Isoharnstoff-3-(carbonsäure-amid)-1-(thiocarbonsäure-S-ester)	1351
$\alpha\alpha_4$) Isoharnstoff-1,3-bis-[carbonsäure-amide]	1353
α_2) Isothioharnstoff-1,3-dicarbonsäure-Derivate	1355

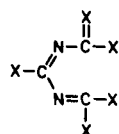


$\alpha\alpha_1$) Isothioharnstoff-1,3-bis-[carbonsäure-ester]	1355
i_1) offenkettige	1355
i_2) cyclische	1356
$\alpha\alpha_2$) Isothioharnstoff-3-(carbonsäure-amid)-1-(carbonsäure-ester)	1357
$\alpha\alpha_3$) Isothioharnstoff-3-(carbonsäure-amid)-1-(thiocarbonsäure-S-ester)	1358
$\alpha\alpha_4$) Isothioharnstoff-1,3-bis-[carbonsäure-amide]	1360
1. aus N-Aminocarbonyl-isothioharnstoffen mit Isocyanaten bzw. Carbaminsäure-chloriden	1360
2. aus N-(Alkylthio-carbonyl)-N'-aminocarbonyl-isothioharnstoffen selektive Aminolyse	1360
$\alpha\alpha_5$) Isothioharnstoff-3-(carbonsäure-amid)-1-(thiocarbonsäure-chloride)	1361
$\alpha\alpha_6$) Isothioharnstoff-1-(carbonsäure-amid)-3-(thiocarbonsäure-amide)	1361
α_3) 1,1-Dialkyl-guanidin-2,3-dicarbonsäure-Derivate	1363



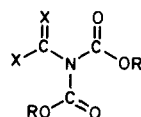
$\alpha\alpha_1$) 1,1-Dialkyl-guanidin-3-(carbonsäure-amid)-2-(carbonsäure-ester)	1363
$\alpha\alpha_2$) 1,1-Dialkyl-guanidin-2,3-bis-[carbonsäure-amide]	1364
$\alpha\alpha_3$) 1,1-Dialkyl-guanidin-2-(carbonsäure-ester)-3-(thiocarbonsäure-amide) ..	1364

β) mit einer endständigen Kohlen säure- und einer Iminokohlen säure-Funktion 1364



(bearbeitet von A. Botta)

c) Amin-tricarbonsäure-Derivate (Nitrido-tricarbonsäure-Derivate) 1365

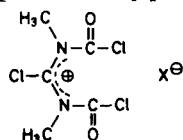
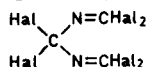
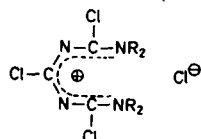
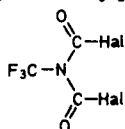
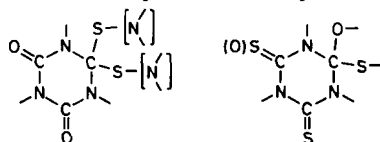


(bearbeitet von A. Botta)

α) Tris-[alkoxycarbonyl]-amine	1365
β) N,N-Bis-[alkoxycarbonyl]-harnstoffe	1367
γ) N,N-Bis-[alkoxycarbonyl]-thioharnstoffe	1367
δ) N,N-Bis-[alkoxycarbonyl]-guanidine	1368

II. mit einer oder mehreren Orthokohlensäure-Funktionen**(einschließlich salzartige Verbindungen)** 1368

(bearbeitet von J. Hocker)

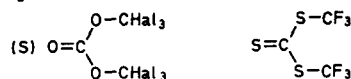
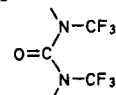
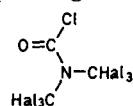
a) mit einer Orthokohlensäure-Funktion 1368**α) N,N'-Bis-[chlorcarbonyl]-N,N'-dimethyl-chlorformamidinium-Salze** 1368**β) Bis-[dihalogenmethylen-amino]-dihalogen-methane** 1369**γ) N-(Chlor-dialkylamino-methylen)-N'-(chlor-dialkylimino-methyl)-chlor-formamidinium-chloride (Tetraalkyl-tribiuret-trichloride)** 1369**δ) Bis-[halogencarbonyl]-trifluormethyl-amine** 1369**ε) 4,6-Dioxo-2,2-dithio-, 2,2-Diamino-4,6-dioxo-, 6-Oxo-2-oxy-2-thio-4-thioxo- bzw. 4,6-Dithioxo-3-oxy-4-thio-hexahydro-1,3,5-triazine** 1370

1. aus Isocyanaten mit Imino-dithiokohlensäure-diestern bzw.

Guanidinen 1370

2. aus Isothiocyanaten mit Oxiranen 1371

3. aus Dithioxo-oxo- bzw. Trithioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen mit Oxiranen 1371

b) mit zwei Orthokohlensäure-Funktionen 1371**α) Kohlensäure-, Thiokohlensäure-O,O- bzw. Trithiokohlensäure-bis-[trihalogen-methylester]** 1371**β) N,N'-Bis-[trifluormethyl]-harnstoffe** 1372**γ) N,N-Bis-[trihalogenmethyl]-carbaminsäure-fluoride** 1372

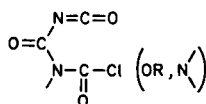
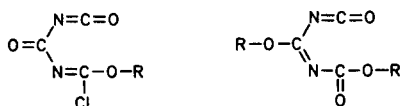
c) mit drei Orthokohlensäure-Funktionen1373

α) vom Typ der Orthokohlensäure-diester1373

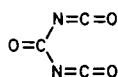
β) Tris-[trihalogenmethyl]-amine1373
 $(\text{Hal}_3\text{C})_3\text{N}$
III. mit einer oder mehreren Isocyanat-, Isothiocyanat- bzw. Carbodiimid-Funktionen 1374

a) mit einer Isocyanat-Funktion1374

(bearbeitet von H. Salzburg)

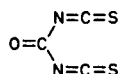
α) ohne zusätzliche Imin-Funktion1374

β) mit zusätzlicher Imin-Funktion1375

b) mit zwei Isocyanat-, zwei Isothiocyanat- und bzw. einer Isocyanat- und einer Isothiocyanat-Funktion1376

(bearbeitet von W. Schäfer)

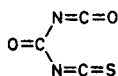
α) Carbonyl-diisocyanat1376

Herstellung1376

1. aus 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trioxo-hexahydro-1,3,5-triazinen
(Isocyanursäure-trichlorid)1376
2. aus 2,4,6-Tris-[trimethylsilyl]-1,3,5-triazin1376
3. aus Carbonyldifluorid mit Silicium(IV)-isocyanat bzw. Kaliumcyanat-
Salzschmelze1377
4. aus Phosgen1377

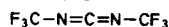
Umwandlung1377

β) Carbonyl-bis-isothiocyanat1379

Herstellung1379

Umwandlung1379

γ) Carbonyl-isocyanat-isothiocyanat1380

Herstellung1380

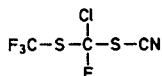
Umwandlung1381

c) Bis-[trifluormethyl]-carbodiimid1381


(bearbeitet von W. Schäfer)

IV. mit einer oder mehreren Cyan-Funktionen	1382
a) mit einer Cyan-Funktion	1382
α) und zwei zusätzlichen einfachen Kohlensäure-Funktionen	1382
(bearbeitet von R. Lantzsch)	
α_1) S-Cyan-Verbindungen	1382
$\begin{array}{c} \text{S-CN} \\ \\ \text{O=C} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
α_2) Amin-N-Cyan-Verbindungen	1382
$\alpha\alpha_1$) Dialkoxycarbonyl- bzw. Bis-[alkylthio-thiocarbonyl]-cyanamide	1382
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C-O-R} \\ \\ \text{NC-N} \\ \\ \text{C-O-R} \\ \\ \text{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C-S-R} \\ \\ \text{NC-N} \\ \\ \text{C-S-R} \\ \\ \text{S} \end{array}$	
$\alpha\alpha_2$) N-Alkoxycarbonyl-N'-cyan-thioharnstoffe und N-Aminocarbonyl-N'-cyan-harnstoffe (1-Cyan-biuret)	1383
$\begin{array}{c} \text{N-CN} \\ \\ \text{S=C} \\ \\ \text{N-C-O-R} \\ \\ \text{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{N-CN} \\ \\ \text{O=C} \\ \\ \text{N-C-N} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	
$\alpha\alpha_3$) N-Alkoxycarbonyl- (bzw. Aminocarbonyl-; bzw. Amino-thiocarbonyl)-N'-cyan-guanidine	1384
$\begin{array}{c} \text{N-CN} \\ \\ \text{-N=C} \\ \\ \text{N-C-O-R} \\ \\ \text{O} \end{array} \quad (\text{N}') \qquad \begin{array}{c} \text{N-CN} \\ \\ \text{-N=C} \\ \\ \text{N-C-N} \\ \quad \\ \text{S} \end{array}$	
$\alpha\alpha_4$) (Amino-cyanamino-methylen)-guanidine	1384
$\begin{array}{c} \text{N-CN} \\ \\ \text{N-C} \\ \quad \\ \text{N-C-N} \\ \quad \\ \text{N} \end{array}$	
α_3) Imin-N-Cyan-Derivate	1385
$\alpha\alpha_1$) mit einer Imin-Funktion	1385
$\begin{array}{c} \text{S-} \\ \\ \text{NC-N=C} \\ \\ \text{N-C-O-R} \\ \\ \text{O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{S-C-N} \\ \\ \text{NC-N=C} \\ \\ \text{N-} \end{array}$	
$\alpha\alpha_2$) mit zwei Imin-Funktionen	1385
$\begin{array}{c} \text{S-} \\ \\ \text{NC-N=C} \\ \\ \text{N-C-N} \\ \quad \\ \text{N} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{O-R} \\ \\ \text{NC-N=C} \\ \\ \text{N=C-N} \\ \quad \\ \text{O-R} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{N-} \\ \\ \text{NC-N=C} \\ \\ \text{N=C-N} \\ \quad \\ \text{S-} \end{array}$	
β) und einer bzw. zwei zusätzlichen Orthokohlensäure-Funktionen	1387
(bearbeitet von F. Lieb)	
β_1) Fluorcarbonyl-trifluormethyl-cyanamid	1387
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{F}_3\text{C-N} \\ \\ \text{C-F} \\ \\ \text{O} \end{array}$	

β_2) (Chlor-fluor-trifluormethylthio-methyl)-thiocyanat 1387



β_3) Bis-[trifluormethyl]-cyanamid 1387

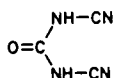


b) mit zwei Cyan-Funktionen 1388

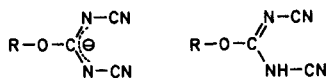
(bearbeitet von J. Ippen)

α) und einer einfachen Kohlensäure-Funktion 1388

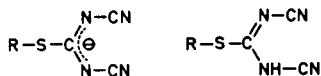
α_1) *N,N'*-Dicyan-harnstoff 1388



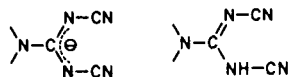
α_2) *N,N'*-Dicyan-isoharnstoffe 1388



α_3) *N,N'*-Dicyan-isothioharnstoffe 1389



α_4) *N,N''*-Dicyan-guanidine 1390



β) und einer Orthokohlensäure-Funktion 1392



Bibliographie 1393