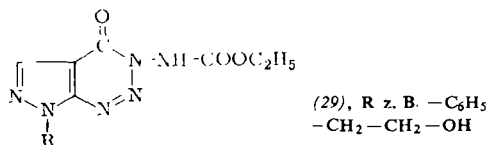


Umsetzung mit Diäthylpyrocarbonat und Ringschluß mit salpetriger Säure.



In den Tabellen 2–4 haben wir einige charakteristische Vertreter der von uns hergestellten Chinazolone und

Benzotriazinone aufgeführt. Im ganzen wurden über 200 Verbindungen dieser Stoffklassen untersucht.

Unser besonderer Dank gilt den pharmakologischen Prüfern unseres Werkes Elberfeld, insbesondere Fräulein Dr. M. Bock, sowie den Herren Professor Dr. W. Wirth, Professor Dr. H. G. Kroneberg, Dr. F. Hoffmeister und Dr. K. Stoepel.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [A 237]

Kohlensäurederivate aus Formamiden

VON DR. E. KÜHLE

WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,
 LEVERKUSEN

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. Dr. h.c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

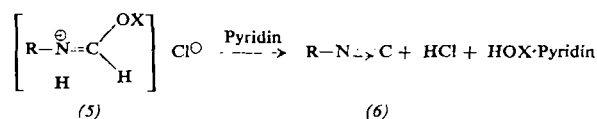
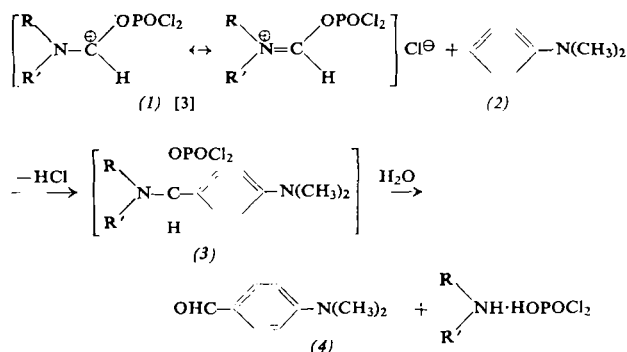
Ausgehend von einigen bekannten Synthesen auf Basis der Formamid-Säurechlorid-Addukte oder der hieraus zugänglichen Formamidchloride werden neue Wege gezeigt, die zur Herstellung von aromatischen Isocyanidchloriden, Imino-kohlensäurethioester-chloriden und organischen Rhodaniden geeignet sind. Der Reaktionsmechanismus wird jeweils kurz diskutiert.

Einleitung

In jüngster Zeit sind zahlreiche Veröffentlichungen erschienen, die sich mit den Additionsprodukten von Phosgen, Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid, Carbonsäurebromiden und p-Toluolsulfochlorid an Formamide, insbesondere an Dimethylformamid, beschäftigen. Diese Untersuchungen gehen z.T. auf die schon lange bekannte Vilsmeier-Haack-Reaktion [1] zurück, bei der das Addukt von Phosphoroxychlorid an disubstituierte Formamide (1) [2] mit nucleophilen aromati-

schen Verbindungen, z. B. mit N,N-Dimethylanilin (2), unter Knüpfung einer C–C-Bindung reagiert. Das Anlagerungsprodukt (3) kann hydrolytisch zum 4-Dimethylamino-benzaldehyd (4) gespalten werden.

Die Additionsverbindungen (5) aus monosubstituierten Formamiden und p-Toluolsulfochlorid [4] oder Phosphoroxychlorid [5] gehen in Gegenwart von Pyridin oder Kalium-tert.butylat unter α -Eliminierung in Isonitrile (6) über.



X = $-\text{POCl}_2$, ArSO_2-

Eine Übersicht über Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen der aus den Primäraddukten von Formamiden an Säurechloride entstehenden Amidchloride gaben Eilingsfeld et al. [6]. Von den in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen der Amidchloride sei als Überleitung zu eigenen Untersuchungen die zu Formamidinen führende Reaktion mit primären Aminen [7]

[1] A. Vilsmeier u. A. Haack, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 119 (1927); vgl. auch O. Bayer in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart 1954, Bd. 7, Teil 1, S. 29.

[2] Moderne Formulierung von H. Brederick, R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).

[3] Von den beiden mesomeren Grenzformeln wird im folgenden nur noch die Immoniumstruktur dargestellt.

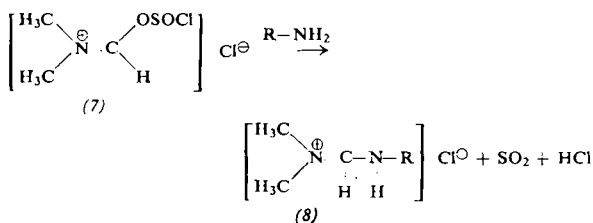
[4] W. R. Hertler u. E. J. Corey, J. org. Chemistry 23, 1221 (1958), vgl. auch J. Hagedorn u. U. Tönjes, Pharmazie 12, 570 (1957).

[5] I. Ugi u. R. Meyr, Angew. Chem. 70, 702 (1958); Chem. Ber. 93, 239 (1960); vgl. auch I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer u. K. Offermann, Chem. Ber. 94, 2814 (1961).

[6] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960); dort weitere Literaturangaben.

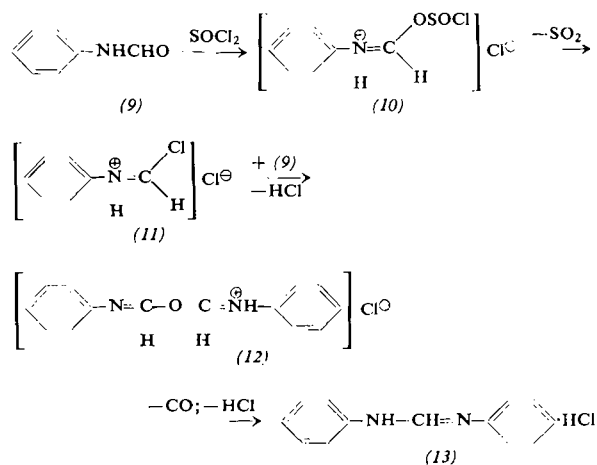
[7] Vgl. auch A. J. Hill u. I. Rabinowitz, J. Amer. chem. Soc. 48, 732 (1926).

betrachtet. Der Dimethylformamid-Thionylchlorid-Komplex (7) liefert mit einem primären Amin das N,N-Dimethylformamidiniumchlorid (8).



Bereits 1935 berichteten Warren und Wilson [8] über die Synthese von Formamidinen aus Formamiden und Thionylchlorid, allerdings ohne Zusatz eines primären Amins. Beispielsweise erhielten sie bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Formanilid (9) in recht guter Ausbeute das N,N'-Diphenyl-formamidiniumchlorid (13).

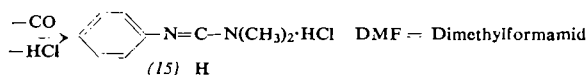
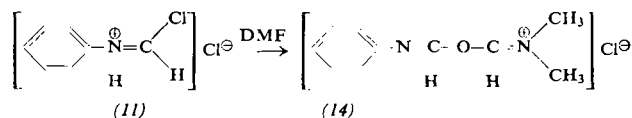
Wir haben diese Reaktion wieder aufgegriffen und folgendes beobachtet: Setzt man Formanilid (9) in Tetra-chlorkohlenstoff bei 50–60 °C mit Thionylchlorid im Molverhältnis 1 : 1 um, so entsteht in sehr guter Ausbeute das N,N'-Diphenyl-formamidiniumchlorid (13), obwohl das Thionylchlorid nicht ganz verbraucht wird. Man erhält (13) sogar mit gleicher Ausbeute, wenn man nur die Hälfte des Thionylchlorids verwendet [9]. Der Reaktionsablauf läßt sich durch folgendes Schema beschreiben:



Danach setzt sich Thionylchlorid mit Formanilid zum Komplex (10) um, der bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Schwefeldioxyd in das Amidchlorid (11) übergeht. Dieses reagiert mit noch vorhandenem Formanilid zur Zwischenstufe (12), die in der Hitze in je ein Mol Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff und das stabile N,N'-Diphenyl-formamidiniumchlorid (13) zerfällt. Die bei Raumtemperatur relativ stabile Verbindung (12) [10] konnte isoliert werden. Ihr IR-Spektrum zeigt die Salzstruktur (Bande bei 2700–3300 cm⁻¹) sowie die N=C-Doppelbindung (Bande bei 1668 cm⁻¹).

Das zweistufige Reaktionsschema wird gestützt durch die Beobachtung, daß der Komplex (10) oder das Amidchlorid (11) mit einem anderen mono- oder disub-

stituierten Formamid zu unsymmetrischen Formamidinen reagiert. Beispielsweise erhält man aus (11) und Dimethylformamid bei Raumtemperatur neben geringen Mengen N,N'-Diphenyl-formamidiniumchlorid und Phenylisonitril in der Hauptsache das N-Phenyl-N',N'-dimethylformamidin (15), das als freie Base aus dem Gemisch abdestilliert werden kann.



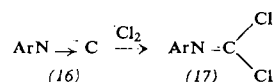
Bei unseren weiteren Untersuchungen benutzten wir die Formamid-Additionsverbindungen zur Synthese von

- I. aromatischen Isocyaniddichloriden,
- II. Iminokohlensäure-thioester-chloriden und
- III. organischen Rhodaniden,

über die hier berichtet werden soll.

I. Aromatische Isocyaniddichloride

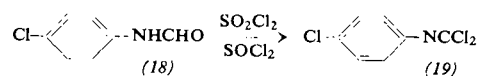
Bislang sind nur zwei Verfahren [11] zur Herstellung von aromatischen Isocyaniddichloriden (17) beschrieben worden: die Anlagerung von Chlor an Isonitrile (16) [12] und



die Chlorierung aromatischer Senföle unter anschließender Abspaltung von Schwefeldichlorid [13]. Das zuletzt genannte Verfahren führt oft zu Nebenreaktionen [14].

In einer Arbeit von Bly et al. [15] werden Versuche zur Chlorierung von Formanilid mit Chlor und Schwefeldichlorid in Gegenwart von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid beschrieben. Während bei den meisten Ansätzen lediglich eine zum 2,4-Dichlorformanilid führende Kernchlorierung beobachtet werden konnte, wurde durch Chlorierung von Formanilid in Chloroform in Gegenwart von Thionylchlorid neben 2,4-Dichlorformanilid ein Gemisch aus Phenyl-, 4-Chlorphenyl- und 2,4-Dichlorphenyl-isocyaniddichlorid erhalten.

Wir haben uns dieser Angaben bedient und Formanilide mit Thionylchlorid und Chlor oder – der besseren Dosierung wegen – mit Sulfurylchlorid umgesetzt. Wir stellten fest, daß die Reaktion in überschüssigem Thionylchlorid besser abläuft als beispielsweise in Chloroform. 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid erhält man so in vorzüglicher Ausbeute.



[11] Vgl. auch H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962).

[12] J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892); 280, 291 (1894).

[13] E. Sell u. G. Zierold, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1228 (1874).

[14] G. M. Dyson u. T. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1942, 150, 374.

[15] R. S. Bly, G. A. Perkins u. W. L. Lewis, J. Amer. chem. Soc. 44, 2896 (1922).

[8] W. H. Warren u. F. E. Wilson, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 957 (1935).

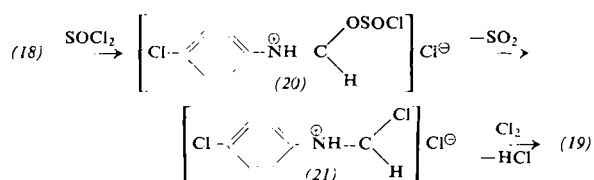
[9] Ähnliche Beobachtungen machten H. Bredereck et al. bei der Herstellung von Amidinen aus dem Formamid-Phosphoroxychlorid-Komplex: Chem. Ber. 92, 837 (1959).

[10] Denkbar ist auch eine isomere Verbindung.

Beispiel [16]:

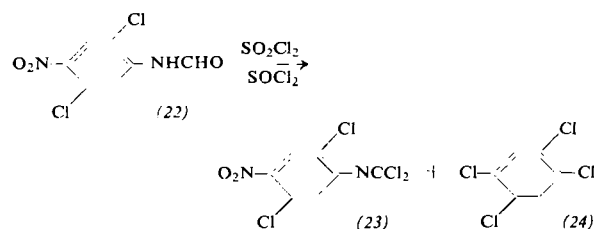
In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Gasableitungsrohr versehenen 500-ml-Dreihalskolben löst man 67,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Sulfurylchlorid in 150 ml Thionylchlorid. In dieses Gemisch trägt man bei 15–20 °C portionsweise 77,5 g ($\frac{1}{2}$ Mol) N-(4-Chlorphenyl)-formamid ein, rührt mehrere Stunden bei Raumtemperatur und heizt die Lösung, aus der Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd entweichen, langsam bis zu einer Innentemperatur von 80 °C auf. Man destilliert das überschüssige und für weitere Ansätze wieder verwendbare Thionylchlorid ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Man erhält 89 g (– 86 %) 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid als hellgelbes Öl. K_{p10} = 110–113 °C.

Nach unseren Vorstellungen über den Verlauf der Reaktion von Formamiden mit Thionylchlorid bildet sich auch in diesem Fall aus N-(4-Chlorphenyl)-formamid (18) und Thionylchlorid zunächst ein Komplex (20); daraus entsteht das Amidchlorid (21), das sich dann in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zum 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid (19) stabilisiert.



Auf diese Weise haben wir die in Tabelle 1 genannten Isocyaniddichloride hergestellt. Die Ausbeuten sind immer dann recht gut, wenn der aromatische Kern infolge schon vorhandener Substituenten (Halogen, Nitro-Carboxyl-, Arylreste u. a.) nicht mehr ohne weiteres zu chlorieren ist. Während sich beispielsweise das Phenyl-isocyaniddichlorid nur mit Ausbeuten von 55–60 % herstellen läßt, verläuft die Umsetzung bei Verwendung von 2 Mol Chlor pro Mol Formanilid recht glatt. Hierbei entstehen unter gleichzeitiger Kernchlorierung hauptsächlich 4-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid und etwas 2-Chlorphenyl-isocyaniddichlorid. Substituenten, die mit Thionylchlorid zu reagieren vermögen, beispielsweise Carboxylgruppen, lassen sich gleichfalls umsetzen. So liefert 4-Formylamino-benzoesäure das Chlorid der Phenylisocyaniddichlorid-4-carbonsäure.

Trägt der aromatische Kern Substituenten, die eine nucleophile aromatische Substitution erleichtern, so kann aus der Isocyaniddichlorid-Gruppierung Chlorcyan abgespalten werden. So erhält man bei der Umsetzung von 2,5-Dichlor-4-nitrophenyl-formanilid (22) mit Thionylchlorid und Sulfurylchlorid außer dem Isocyaniddichlorid (23) beträchtliche Mengen an 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (24).



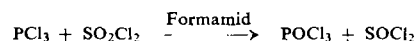
Wir haben statt Thionylchlorid auch andere „Dehydratisierungsmittel“ verwendet. Wählt man Phosgen oder [16] DAS 1094 737 (29. Mai 1959), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle.

Tabelle 1. Aus Formamiden dargestellte Isocyaniddichloride

Isocyaniddichlorid	Reaktions-temperatur [°C]	Ausbeute [%]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
Phenyl-	10–12	51	94–99/14	
2-Chlorphenyl-	10–15	86,7	104–106/10	
2,4-Dichlorphenyl-	15–20	85,5	126–132/10	
2,5-Dichlorphenyl-	15–20	78,4	128–135/15	
2,3-Dichlorphenyl-	15–20	73,5	142–149/14	
3,4-Dichlorphenyl-	20–25	80	141–148/13	
3,5-Dichlorphenyl-	20–25	53	147–155/13	
2,4,5-Trichlorphenyl-	35–40	88	156/14	
2-Methyl-4-chlorphenyl-	15–20	96,6	121–123/10	
2-Chlor-6-methylphenyl-	35–40	92,5	110–112/11	
2,4-Dichlor-5-methylphenyl-	20–25	84	143–146/10	
2-Methoxy-4-chlorphenyl-	20–25	37	161–166/11	81
2-Chlor-5-trifluormethylphenyl-	20–25	75	101–102/12	
2-Trifluormethyl-4-chlorphenyl-	15–20	78,3	104–110/10	
2,6-Diäthyl-4-methylphenyl-	20–25	55,6	151–161/10	
2,6-Diisopropylphenyl-	20–25	80,5	104–120/0,4	
4-Fluorphenyl-	25–30	71,5	82–87/11	
4-Bromphenyl-	20–25	72,5	131–137/12	
2,4-Dibromphenyl-	20–25	85,5	161–162/12	
4-Nitrophenyl-	60–70	88	127/0,35	78–82
3-Nitrophenyl-	20–25	83	120–125/0,5	69
2-Chlor-4-nitrophenyl-	55–60	22	131–133/0,1	
4-Chlor-3-nitrophenyl-	30–40	79,5	118/0,11	
2-Methyl-5-nitrophenyl-	40–50	94	119–120/0,15	59
4-Methyl-3-nitrophenyl-	20–25	82,5	166–168/13	
2-Methoxy-5-nitrophenyl-	50–60	82,5	140–141/0,17	
4-Methoxycarbonylphenyl-	20–25	88,5	157–159/12	96–98
4-Chlorcarbonylphenyl-	55–60	49	152–158/11	50–53
2,5-Dichlor-4-nitrophenyl-	40–50	20	136–138/0,15	83
1,4-Phenylen-bis-isocyaniddichlorid	45–50	51,7	172–180/14	96–98
Azobenzol-4-isocyaniddichlorid	50	31 (umkrist.)		82–84
4,4'-Dichlordiphenyläther-2-isocyaniddichlorid	20–25	81,7	172–180/0,25	46–48
Benzophenon-4-isocyaniddichlorid	20–25	73,5	170–180/0,2	
Diphenyl-sulfon-2-isocyaniddichlorid	50–60	39	210/0,3	
Diphenyl-2-isocyaniddichlorid	20–25	72	172–177/12	
1-Naphthyl-isocyaniddichlorid	20–25	20	183–190/14	

Oxalylchlorid, so erhält man die Isocyaniddichloride nur noch in geringer Ausbeute.

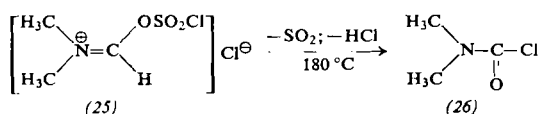
Mit dem System Phosphortrichlorid-Sulfurylchlorid konnten wir eine interessante Beobachtung machen: Setzt man der Lösung von Sulfurylchlorid in Phosphortrichlorid eine katalytische Menge eines Formamids (Dimethylformamid, Äthylformamid, Formanilid) zu, so steigt die Temperatur des Gemisches momentan bis zum Siedepunkt [17], und es entsteht ein Gemisch aus Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid:



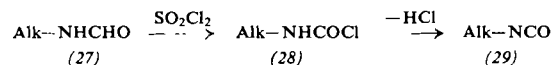
Weitere Versuche zeigten, daß der Komplex aus Sulfurylchlorid und dem Formamid für diese Katalyse verantwortlich ist. Beim Eintropfen von Phosphortrichlorid in Sulfuryl-

[17] Bei größeren Ansätzen verläuft die Reaktion explosionsartig.

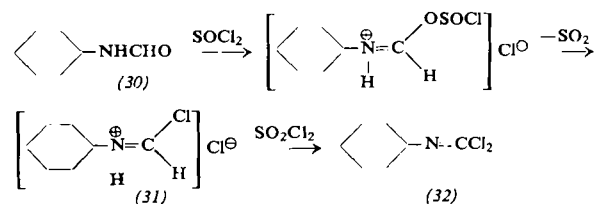
chlorid, das eine geringe Menge Dimethylformamid enthält, ist die Reaktion ohne weiteres zu beherrschen. Der Komplex aus Dimethylformamid und Sulfurylchlorid ist eine hygroskopische, kristalline Verbindung vom Schmelzpunkt 40–41 °C, der wir auf Grund des IR-Spektrums [18] die Konstitution (25) zuordnen. Sie ist bis 170–180 °C stabil und zerfällt oberhalb dieser Temperatur in Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff und Dimethylcarbamidsäurechlorid (26).



Wie reagieren Formamide primärer aliphatischer oder cycloaliphatischer Amine mit Thionylchlorid und Sulfurylchlorid? – Tropft man ein Alkylformamid (27) in eine Lösung von Sulfurylchlorid in Thionylchlorid, so findet wie bei den Formaniliden Reaktion und Lösung statt, die Produkte sind jedoch von denen in der aromatischen Reihe verschieden. Aliphatische und cycloaliphatische Formamide reagieren, so weit wir sie bisher untersucht haben, unter Bildung der Isocyanate, d. h. das Thionylchlorid nimmt an der Reaktion nicht teil, sondern wirkt nur als Lösungsmittel. So ist es zu erklären, daß Alkylformamide mit Chlor oder Sulfurylchlorid auch in anderen Lösungsmitteln, wie Chlorbenzol, oder sogar ohne Lösungsmittel – wahrscheinlich über die Stufe der Carbamidsäurechloride (28) – zu den Isocyanaten, (29) reagieren [19,20]. Nur die Methyl- und Äthyl-derivate dieser Reihe gehen aus bekannten Gründen [21] bei der Destillation als Carbamidsäurechloride





über. Wahrscheinlich reagieren die Formamide primärer aliphatischer Amine – infolge höherer Basizität – schneller mit Chlor oder Sulfurylchlorid als mit Thionylchlorid. Wir konnten dies durch einen Versuch bestätigen: Löst man N-Cyclohexylformamid (30) in überschüssigem Thionylchlorid und erhitzt die Lösung zur Bildung des Amidchlorides (31) einige Zeit auf 40 °C, so erhält man bei anschließendem Zutropfen von Sulfurylchlorid neben wenig Cyclohexylisocyanat und Cyclohexylsenföhl das Cyclohexyl-isocyaniddichlorid (32) als Hauptprodukt.



Die Isocyaniddichloride sind als Kohlensäurederivate den Isocyanaten, Senfölen und Carbodiimiden und andererseits auch dem Phosgen und Thiophosgen eng ver-

wandt. Der bifunktionelle Charakter der Isocyaniddichloride (Iminophosgene!) ermöglicht zahllose Reaktionen, die zu offenkettigen Verbindungen und zu neuartigen Ringsystemen führen. Einige Umwandlungen der Isocyaniddichloride zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Einige Reaktionen der Isocyaniddichloride $\text{R}-\text{N}=\text{CCl}_2$

Reaktion mit	Produkte	Lit.
HF	$\text{R}-\text{NH}-\text{CF}_3 \xrightarrow{\text{KF}} \text{RN}=\text{CF}_2$	[22]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{RNHCOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	[13]
$\text{R}'\text{NH}_2$	$\left[\text{RN}-\text{C}(\text{Cl})-\text{NHR}' \right] \xrightarrow{\text{R}'\text{NH}_2} \text{RN}=\text{C}(\text{NHR}')_2$	[13]
$(\text{R}')_2\text{NH}$	$\text{RN}=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{R}')_2 \xrightarrow{(\text{R}')_2\text{NH}} \text{RN}=\text{C}(\text{N}(\text{R}')_2)_2$	[13, 23, 24]
$(\text{R}')_3\text{N}$	$\text{RN}=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{R}')_2 + \text{R}'\text{Cl}$	[25]
$\text{R}'\text{ONa}$	$\text{RN}=\text{C}(\text{Cl})-\text{OR}' \xrightarrow{\text{R}'\text{ONa}} \text{RN}=\text{C}(\text{OR}')_2$	[26, 26a]
$\text{NaSCN}(\text{CH}_3)_2$	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NC}(\text{S})-\text{S}-\text{CN}(\text{CH}_3)_2 + \text{RN}=\text{C}=\text{S} + \text{NaCl}$	[28]
$\text{NaSP}(\text{OR}')_2$	$\text{RN}=\text{C}[\text{SP}(\text{OR}')_2]_2$	[27]
$\text{P}(\text{OR}')_3$	$\text{RN}=\text{C}[\text{PO}(\text{OR}')_2]_2 + 2 \text{R}'\text{Cl}$	[27]
$\text{C}_6\text{H}_6/\text{AlCl}_3$	$\text{RN}=\text{C}(\text{Cl})-\text{C}_6\text{H}_5$	[27a]
Na_2S	$\text{RN}=\text{C}=\text{S}$	[28]
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}'\cdot\text{HCl}$	$\text{RN}=\text{C}-\text{N}-\text{R}'$	[29]
Säureanhydrid	$\text{RN}=\text{C}-\text{O} + 2 \text{Säurechlorid}$	[29a]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	$\text{RN}=\text{C} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$	[29a]
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{RN}=\text{C}(\text{OCH}_2)_2$	[30]
	$\text{RN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$	[30a]
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{RN}=\text{C}$	[30a]
	$\text{RN}=\text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2)$	[30a]
$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{RN}=\text{C}(\text{SCH}_2)_2$	[30a]
HSCH_2COOH	$\text{RN}=\text{C}(\text{SCH}_2)(\text{COOH})$	[30a]
$\text{HS}-\text{C}(\text{CN})_2$	$\text{RN}=\text{C}(\text{SCN})_2$	[30a]
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(\text{NH})=\text{N}$	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(\text{NH})=\text{N}-\text{C}(\text{NH})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	[30b]

[18] Das IR-Spektrum ist dem des Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Komplexes sehr ähnlich (vgl. H. Bredereck et al. [9]: Banden bei 808, 920, 1045, 1155, 1612 und 1725 cm^{-1}).

[19] Aliphatische und cycloaliphatische Isocyaniddichloride stellt man am besten aus Isocyanaten mit Phosphorpentachlorid her: DAS 1126371 (17. Sept. 1959), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle u. R. Wegler.

[20] DAS 1090197 (19. Aug. 1959), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle.

[21] W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 81 (1949).

[22] K. A. Petrov u. A. A. Neimysheva, J. gen. Chem. USSR (engl. Übersetzung) 29, 2135 (1959).

[23] Österr. Pat. 220155, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle u. L. Eue.

[24] DAS 1089210 (8. Juni 1959), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle u. L. Eue.

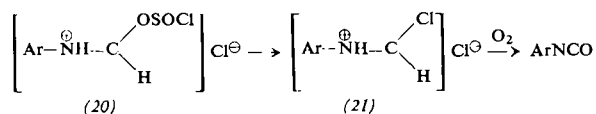
[25] Patent angemeldet, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle u. R. Wegler.

[26] F. Lengfeld u. J. Stieglitz, Amcr. chem. J. 16, 70 (1894).

(Fortsetzung der Fußnoten auf Seite 865)

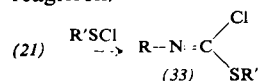
II. Iminokohlensäure-thioester-chloride [31]

Da die Komplexe (20) aus Formaniliden und Thionylchlorid und die hieraus unter Abspaltung von Schwefeldioxyd entstehenden Amidchloride (21) sehr leicht mit Chlor in Isocyaniddichloride übergehen, war es nahelegend, andere Reagentien zu versuchen. Wir hofften, durch Einwirkung von Sauerstoff aromatische Isocyanate synthetisieren zu können.

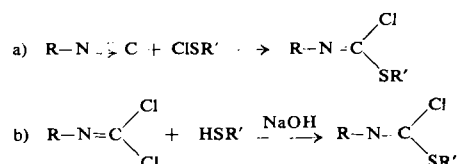


Zwar ließen sich Isocyanate in geringer Menge nachweisen, Hauptprodukte sind aber auch hier wieder die Isocyaniddichloride; wahrscheinlich oxydiert der Sauerstoff das Thionylchlorid zum Sulfurylchlorid, das dann als Chlorierungsmittel wirkt.

Mehr Erfolg war uns bei der Einwirkung von Sulfenylchloriden beschieden, die mit dem Formamidchlorid (21) zu Iminokohlensäure-thioester-chloriden (33) reagieren.



Den Beweis für die Struktur des Produktes (33) konnten wir durch zwei unabhängige Synthesen liefern:



Die Synthese der Iminokohlensäure-thioester-chloride (33) nach dem Formamid-Thionylchlorid-Verfahren ist sehr variationsfähig. Sie ist nicht nur auf Formamide aromatischer Amine anwendbar, wie die Herstellung der Isocyaniddichloride, sondern läßt sich ohne weiteres auf aliphatische, cycloaliphatische und heterocyclische Formamide sowie auf Bis-formamide übertragen. Auch die Auswahl der Sulfenylchloride ist nicht beschränkt.

Beispiel:

In eine Lösung von 41 g Benzolsulfenylchlorid in 200 ml Thionylchlorid trägt man unter gutem Rühren bei 15–20°C portionsweise 34,5 g Formanilid ein und rührt die Lösung

[26a] W. R. Smith, Amer. chem. J. 16, 372 (1894).

[27] Belg. Pat. 596090, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H. Malz, E. Kühle u. O. Bayer.

[27a] G. M. Dyson u. T. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1942, 150.

[28] Belg. Pat. 613428, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle.

[29] Patent angemeldet, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Kühle.

[29a] Patent angemeldet, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H. Malz u. E. Kühle.

[30] K. Gulbins u. K. Hamann, Angew. Chem. 73, 434 (1961).

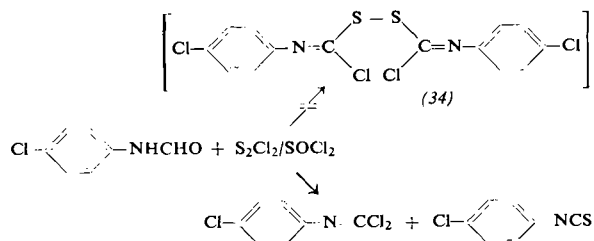
[30a] Patent angemeldet, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: B. Anders u. E. Kühle.

[30b] E. Kühle, unveröffentlicht.

[31] Belg. Pat. 610175, Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Enders, E. Kühle u. H. Malz.

etwa 3 Std. bei Raumtemperatur. Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff entweichen. Anschließend wird überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 50 g (= 71%) Phenyliminokohlensäure-thiophenylester-chlorid. $K_{p16} = 200-202^\circ\text{C}$, $F_p = 56-58^\circ\text{C}$.

Von besonderem Interesse war die Reaktion mit Dischwefeldichlorid, dem einfachsten „Bis-sulfensäurechlorid“. Mit 4-Chlor-formanilid im Molverhältnis 2:1 war das Bis-imidchlorid (34) zu erwarten. Tatsächlich entsteht aber ein Gemisch aus 4-Chlorphenylisocyaniddichlorid und 4-Chlorphenylsenfö, in dem das Senfö überwiegt [32].



Eine Auswahl der von uns hergestellten Iminokohlensäure-thioester-chloride zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Aus Formamiden mit Thionylchlorid und Sulfenylchloriden hergestellte Iminokohlensäure-thioester-chloride

R	R'	Ausb. [33] [%]	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]
Phenyl	Trichlor-methyl	55	183–187/30	
Methyl		46	98–101/21	
Propyl		55	127–128/15	
Phenyl		100		124
Methyl	Pentachlor-phenyl	100		116
4-Chlorphenyl		100		134–138
4-Nitrophenyl		95		157–160
2-Chlorphenyl		96		92
2,4-Dichlorphenyl	Phenyl	92		102
$\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}-\text{N} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$		72		270–271
1-Naphthyl-		20		266
2-Benzthiazolyl		33		212
Phenyl	2-Benz-thiazolyl	71	200–202/16	56–58
Äthyl		21	151–158/30	
4-Chlorcarbonyl-phenyl		78	186–193/0,2	
3-Nitrophenyl		70	192–194/0,2	
Methyl	Fluor-dichlor-methyl	53		192–196
Phenyl		79,5	148–150/18	
Methyl		52	64–65/14	
2,4-Dichlorphenyl		100		122–124

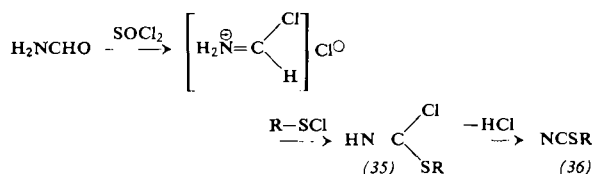
III. Organische Rhodanide

Es ist wohl als Kuriosum zu betrachten, daß sich beim Arbeiten mit Formamiden in Thionylchlorid außer der im Abschnitt II beschriebenen speziellen Senfö-Synthese auch eine allgemeine Rhodanid-Synthese anbietet.

[32] Da es uns gelungen ist, Isocyaniddichloride glatt in Senföle überzuführen, stellt diese Reaktion auch eine Bereicherung der Senfö-Synthesen dar.

[33] Die Ausbeuten beziehen sich zum größten Teil auf einmalige Versuchsansätze.

Läßt man nämlich an Stelle eines monosubstituierten Formamids unsubstituiertes Formamid auf eine Lösung von Sulphenylchlorid in Thionylchlorid einwirken, so spaltet sich am Ende der Reaktion aus dem Iminokohlensäure-thioester-chlorid (35) nochmals Chlorwasserstoff ab, wobei sich das Rhodanid (36) bildet [31].



Beispiel:

Man löst 16 g Pentachlorbenzol-sulphenylchlorid in 70 ml Thionylchlorid und tropft in diese Lösung bei 10–15 °C 3 g Formamid ein. Nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung zum Sieden erhitzt und das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert. Als Rückstand hinterbleiben 15 g Pentachlorphenylrhodanid, Fp = 180–182 °C.

Nach diesem Verfahren wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Rhodanide hergestellt.

Tabelle 4. Aus Formamid mit Thionylchlorid und Sulphenylchloriden hergestellte Rhodanide

Rhodanid	Kp [°C/Torr]	Fp [°C]	Ausb. [%]
Äthyl-	35–36/10		61 [34]
Chlormethyl-	65–67/11		31 [35]
1.3.3.3-Tetrachloräthyl-	108–110/11		29
Phenyl-	100–103/11		81
4-Chlorphenyl-	131–134/10	36–37	87

Für Anregungen bei unseren Untersuchungen danke ich Herrn Dir. Dr. R. Wegler recht herzlich. Fräulein Dr. D. Lauerer schulde ich Dank für Aufnahme der Spektren sowie Herrn Dr. H. Herlinger für die Diskussion der Reaktionsmechanismen. Eingegangen am 23. Mai 1962 [A 238]

[34] Bezogen auf Diäthyldisulfid.

[35] Bezogen auf Dimethyldisulfid.

Reaktionen acylierter Aldehydaminale mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

VON DR. R. MERTEN UND DR. GERHARD MÜLLER

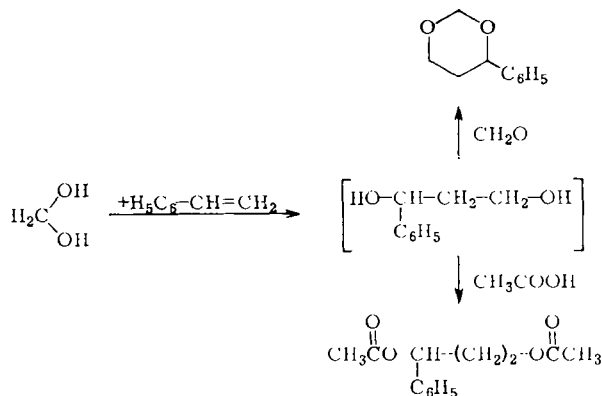
WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,
LEVERKUSEN

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Dr. e.h. Dr. h.c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Acylierte Aldehydaminale addieren sich an Styrol zu acylierten 1-Phenyl-propan-1.3-diaminen. Mit konjugierten Dienen entstehen N-acylierte Tetrahydropyridine. Einige Reaktionen der neuen N-Acylamine werden beschrieben.

1. Einleitung

Die Anlagerung von Aldehyden an Olefine wurde 1917 von H. J. Prins [1] beschrieben und danach in zahlreichen Arbeiten untersucht [2]. Aus Formaldehyd und

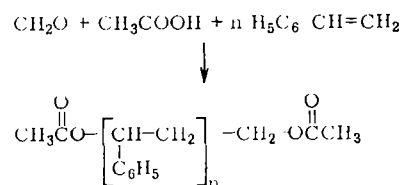


[1] H. J. Prins, Chem. Weekblad 14, 932 (1917); Proc. Acad. Sci. Amsterdam 22, 51 (1919); J. chem. Soc. (London) 118, 1, 42 (1920); Chem. Abstr. 14, 1662 (1920).

[2] Zusammenfassung: E. Arundale u. L. A. Mikeska, Chem. Reviews 51, 505 (1952).

Styrol bildet sich formal durch Addition des Aldehydhydrates primär das 1-Phenyl-propan-1.3-diol, das mit weiterem Formaldehyd zu 4-Phenyl-1.3-dioxan, in Gegenwart von Essigsäure zu 1-Phenyl-propan-1.3-diol-diacetat reagiert.

Als Zwischenstufe der Addition wird ein Carbenium-Oxonium-Ion $[\text{CH}_2\text{-OH}]^{(+)}$ angenommen [2, 3], das durch Angriff auf das Styrol die Addition einleitet. Durch Verwendung von überschüssigem Styrol kann auf diese Weise eine kationische Telomerisation angestoßen werden, die zur Bildung einer homologen Reihe von α,ω -Dioldiacetaten führt [4]:



[3] Siehe auch J. Colonge u. K. Robert, Bull. Soc. chim. France 1960, 463.

[4] D. D. Coffman u. E. L. Jenner, J. Amer. chem. Soc. 76, 3685 (1954); US.-Pat. 2555918 (1951).