

Entschwefelung mit Hydroximsäurechloriden

Von Prof. Dr. A. Dornow † und Dipl.-Chem. H. U. Voigt

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover

Bei der Umsetzung von Hydroximsäurechloriden mit Verbindungen, die eine Thiocarbamoyl-Gruppierung enthalten, wurde ein mit guter Ausbeute verlaufender Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff beobachtet. Als Hydroximsäurechlorid wurde wegen guter Haltbarkeit und leichter Zugänglichkeit^[1] vorzugsweise der C-Chlor-C-hydroxyiminoessigester verwendet. Die Reaktion wurde in wasserfreiem Benzol oder Toluol durchgeführt; für polare Thioxo-Verbindungen erwies sich N-Methylpyrrolidon als vortreffliches Lösungsmittel. Dagegen scheiterten Versuche in Dimethylformamid, Dioxan und Nitromethan.

Die Komponenten wurden in äquimolarem Verhältnis 5 bis 12 Stunden bei 80 bis 100 °C gehalten und die entschwefelten Produkte aus den eingedampften Lösungen mit Petroläther oder Wasser gefällt. Die Tabelle zeigt einige Beispiele.

Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion ist die potentielle Mercaptoform der Thiocarbamoyl-Gruppe; dabei kann diese sowohl als Bestandteil eines Rings mit exocyclischem Schwefel als auch in einer offenkettigen Verbindung vorliegen. Das Hydroximsäurechlorid reagiert mit der Mercapto-Gruppe, die sich im Tautomeriegleichgewicht mit der Thioxo-Gruppe befindet, unter Bildung von HCl; die Oximgruppe addiert sich intramolekular an die C=S-Doppelbindung. Die auf diese Weise intermediär gebildeten 1,4,2-Oxathiazole zerfallen in Isothiocyanat und das O-Analoge der Ausgangsverbindung^[2]. Den leichten Zerfall der 1,4,2-Oxathiazole beobachtete bereits R. Huisgen, der Nitriloxide an N,N-disubstituierte Thionamide addierte und auch direkt zum O-Produkt gelangte^[3].

Wir haben diese Entschwefelungsreaktion wiederholt als Kriterium für exocyclischen Schwefel benutzt, z. B. bei Isomeren-

| S-Verbindung | Lösgsm. | Temp. [°C] | Rkt-Dauer [Std.] | Ausb. an O-Verbindung [%] |
|--|---------|------------|------------------|---------------------------|
| 2-Thiobenzamido-naphthalin | Benzol | 80 | 5 | 100 |
| N-Phenyldithiocarbaminsäure-benzylester | Benzol | 80 | 8 | 85 [b] |
| Benzylidendithiocarbaminsäure-methylester | Toluol | 110,8 | 10 | 80 [c] |
| 2-Mercapto-benzimidazol | Benzol | 80 | 10 | 95 |
| 4,5-Diphenyl-2-mercaptoimidazol | NMP [a] | 100 | 12 | 90 |
| 5-Methyl-3-thio-1,2,4-triazolin | NMP | 100 | 12 | 80 |
| 5-Phenyl-3-thio-1,2,4-oxadiazolin | Toluol | 110,8 | 10 | 85 |
| 5-Oxo-6-phenyl-3-thio-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin | NMP | 100 | 12 | 80 |
| 4-Benzylidenamino-6-methyl-3-thio-5-oxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin | NMP | 100 | 12 | 78 |
| 4-Oxo-3-phenyl-2-thio-4,5-dihydro-1,2,4-triazin | NMP | 100 | 12 | 90 |

[a] NMP = N-Methylpyrrolidon. — [b] Produkt: Thiocarbaminsäure-S-benzylester. — [c] Produkt: Benzylidendithiocarbaminsäure-S-methylester.

paaren von der Art des 5-Methyl-2-thioxotriazols und des 2-Amino-5-methylthiadiazols.

Eingegangen am 3. Januar 1966 [Z 135]

[1] G. S. Skinner, J. Amer. chem. Soc. 46, 731 (1924).

[2] A. Dornow u. K. Fischer, Chem. Ber., im Druck.

[3] R. Huisgen, Chem. Ber. 73, 656 (1961).

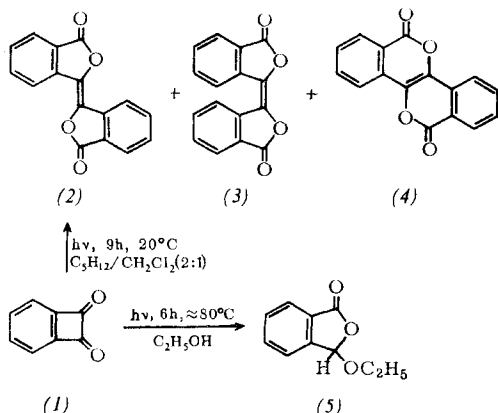
VERSAMMLUNGSBERICHTE

Photochemische Reaktionen des Benzocyclobuten-1,2-dions

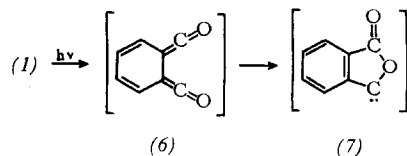
H. A. Staab und J. Ipaktschi, Heidelberg

Chemische Gesellschaft Heidelberg, am 23. November 1965

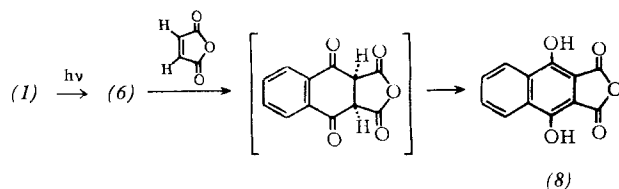
Benzocyclobuten-1,2-dion (1)^[1] bildet beim Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe in indifferenten Lösungsmitteln die Dimeren (2), (3) und (4), während in Äthanol neben 4 % (4) in 39-proz. Ausbeute die Verbindung (5) erhalten wurde:



Diese Ergebnisse führten zu der Arbeitshypothese, daß in der photochemischen Primärreaktion (1) in das Bis-keten (6) übergehen würde, von dem aus unter Rearomatisierung das Carben (7) als zweite reaktive Zwischenstufe gebildet werden könnte. Beide Zwischenstufen haben sich durch gezielte Abfangreaktionen nachweisen lassen: Beim Bestrahlen von (1)



in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid entstand durch Diels-Alder-Reaktion mit (6) in 67-proz. Ausbeute 1,4-Dihydroxynaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid (8); mit 1,4-Naphthochinon wurde ganz entsprechend 6,11-Dihydroxy-5,12-dioxo-5,12-dihydrotetracen gebildet.



[1] M. P. Cava, D. R. Napier u. R. J. Pohl, J. Amer. chem. Soc. 85, 2076 (1963).