

Gerhard Lohaus

Nitrilsynthesen mit Chlorsulfonylisocyanat

Aus den Farbwerken Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning, Frankfurt/Main-Hoechst

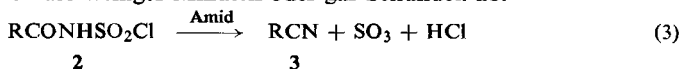
(Eingegangen am 11. März 1967)

Bei der Einwirkung von Carbonsäureamiden auf Carbonsäureamid-*N*-sulfochloride (2) werden in glatter Reaktion Nitrile erhalten. Carbamidsäureester-*N*-sulfochloride (7, X = O) liefern unter den gleichen Bedingungen nicht die bei analogem Reaktionsverlauf zu erwartenden Cyansäureester, sondern Amidinderivate (8).

Carbonsäureamid-*N*-sulfochloride 2 sind durch das von Graf¹⁾ entdeckte Chlorsulfonylisocyanat (1) leicht zugänglich geworden. Man kann sie auf zwei Wegen gewinnen, entweder durch Umsetzung von Carbonsäuren²⁾ mit 1 nach Gleichung (1) oder durch direkte Substitution elektrophil leicht substituierbarer Verbindungen RH³⁾ nach (2).



Wir fanden nun, daß sich die Verbindungen 2 mit Carbonsäureamiden sehr glatt und in hoher Ausbeute zu Nitrilen umsetzen. Die Reaktion läuft im allgemeinen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten oder gar Sekunden ab.



Durch Kombination der Reaktion (1) bzw. (2) mit (3) gelingt nun die Überführung von Carbonsäuren in ihre Nitrile bzw. die direkte Einführung von Cyangruppen in geeignete Verbindungen RH unter milden Bedingungen. Die Methode kann deshalb vor allem auch dann nützlich sein, wenn noch empfindliche Gruppen im Molekül vorhanden sind. Weiterhin wird sie durch sterische Behinderung wenig beeinträchtigt, wie die glatte Bildung des Pivalinsäurenitrils (3b) oder des 2.4.6-Trimethyl-benzonitrils (31) beweist.

Die Reaktion $\text{RCO}_2\text{H} \rightarrow \text{RCN}$ bzw. $\text{RH} \rightarrow \text{RCN}$ verläuft zwar in zwei Stufen, doch ist es im allgemeinen nicht nötig, die Verbindungen 2 zu isolieren. Lediglich wenn die Umsetzung (1) bzw. (2) unvollständig verläuft, kann es zweckmäßig sein, die Carbonamid-*N*-sulfochloride, die meistens kristallin ausfallen, abzusaugen, um die Trennung des Endproduktes vom Ausgangsprodukt zu erleichtern.

¹⁾ R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

²⁾ Farbwerke Hoechst AG (Erf. R. Graf) Dtsch. Bundes-Pat. 931 225, C. 1956, 3995.

³⁾ ^{3a)} R. Graf, Liebigs Ann. Chem. 661, 111 (1963); ^{3b)} M. Seefelder, Chem. Ber. 96, 3243 (1963).

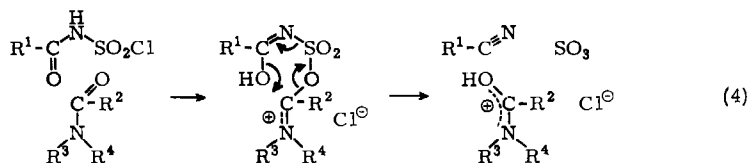
Da Carbonsäureamide mit **1** selbst sehr leicht reagieren⁴⁾, ist es nicht möglich, das für die Reaktion (3) benötigte Amid schon als Lösungsmittel bei der Herstellung von **2** nach (1) bzw. (2) zu verwenden. Als Amid für die Reaktion (3) bevorzugten wir vor allem Dimethylformamid, insbesondere wegen hohen Lösevermögens, niedrigen Molekulargewichtes, leichter Abtrennbarkeit durch Extraktion mit Wasser und leichter Zugänglichkeit. Prinzipiell lassen sich jedoch auch andere Amide wie z. B. Formamid, Dimethylacetamid, α -Pyrrolidon, *N*-Methyl- α -pyrrolidon u. a. mit gleichem Erfolg einsetzen, und in speziellen Fällen mag die Verwendung eines ganz bestimmten, evtl. auch polymeren Amids vorteilhaft sein.

Hinsichtlich der Verdünnungsmittel für die Reaktion (3) besteht weitgehende Freiheit, ihre Auswahl kann also im Hinblick auf eine leichte Isolierbarkeit der Endprodukte getroffen werden. Die Umsetzung verläuft so rasch, daß sie selbst in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden kann. Ihre große Geschwindigkeit erkennt man am besten bei der Herstellung schwer löslicher Nitrile, z. B. des 9-Cyan-anthracens (**3w**). Das Carbonamid-*N*-sulfochlorid **2w** löst sich in Dimethylformamid augenblicklich auf, und schon nach wenigen Sekunden fällt das Nitril in hoher Ausbeute aus.

Tab. 1 zeigt eine Anzahl von Nitrilen, die nach der beschriebenen Methode dargestellt wurden. Die Arbeitsweise wird im experimentellen Teil an einigen ausgewählten Beispielen dargelegt. Die angegebenen Ausbeuten werden sich zweifellos in manchen Fällen durch Ermittlung optimaler Reaktionsbedingungen noch erhöhen lassen. Während die Überführung der Carbonsäuren in ihre *N*-Sulfochloride nach (1) im allgemeinen im Temperaturbereich von etwa 20–60° glatt gelingt (bei einigen Säuren, wie z. B. 4-Nitro-benzoesäure, Terephthalsäure und Trichloressigsäure, verläuft sie allerdings unbefriedigend), ist für die direkte Substitution nach (2) je nach Reaktivität von RH mit einem weiteren Spielraum zu rechnen, wie die ausgewählten Beispiele des experimentellen Teils zeigen sollen.

Durch Verwendung polarer Lösungsmittel wie Acetonitril oder Nitromethan läßt sich die Reaktion (2) erheblich beschleunigen, unter Umständen arbeitet man mit überschüssigem **1** als Lösungsmittel.



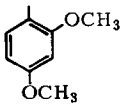
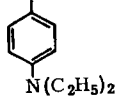
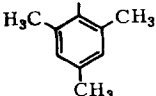
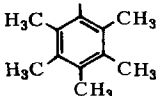

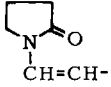
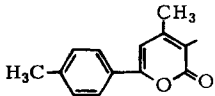
Die Bildung der Nitrile nach (3) verläuft vermutlich über einen cyclischen Übergangszustand. Der angenommene Reaktionsablauf wird in abgekürzter Form (ohne Berücksichtigung aller möglicher Tautomerien und mesomerer Strukturen) durch das Schema (4) wiedergegeben, worin — ebenso wie in (3) — das Schicksal der sauren Komponenten nur formal dargestellt ist.



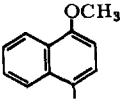
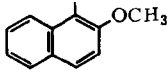
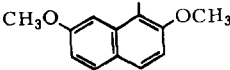
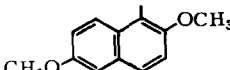
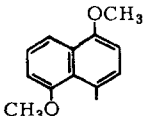
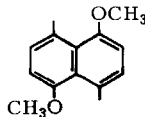
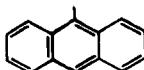
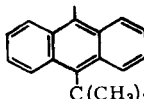
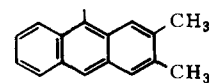
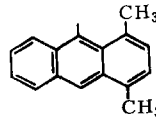
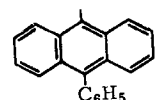
⁴⁾ *Farbwerke Hoechst AG (Erf. R. Graf, D. Günther, H. Jensen und K. Matterstock), Dtsch. Bundespat. 1144718, C. 1963, 20182; z. B.:*



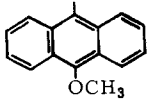
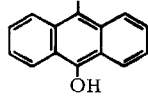
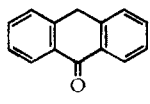
Tab. 1. Nach der Reaktionsfolge (1) + (3) bzw. (2) + (3) dargestellte Nitrile 3

R	Nitril 3 RCN	Ausgangs- verbindung	Ausb. %	1) Schmp. 2) Sdp./Torr
	3a ^{a)}	RCO ₂ H	78	2) 77–80°/12
(CH ₃) ₃ C–	3b ^{b)}	RCO ₂ H	68	1) 16° 2) 104–106°/760
H ₃ C–CH=CH–CH=CH–	3c ^{c)}	RCO ₂ H	76	2) 70–73°/15
ClCH ₂ CH ₂ –	3d ^{d)}	RCO ₂ H	66	2) 69–73°/15
C ₂ H ₅ OCOCH ₂ CH ₂ –	3e ^{e)}	RCO ₂ H	72	2) 107–109°/15
–[CH ₂] ₈ –	3f ^{f)}	RCO ₂ H	86	2) 153–155°/0.4
C ₆ H ₅ CH ₂ –	3g ^{g)}	RCO ₂ H	84	2) 109–111°/15
C ₆ H ₅ CH=CH–	3h ^{h)}	RCO ₂ H	81	1) 22° 2) 91–93°/1
	3i ^{d)}	RCO ₂ H	63	2) 96–98°/1
	3j ^{d)}	RH	91	1) 89°
	3k	RH	20	1) 65°
	3l ^{k)}	RH	67	1) 55°
	3m ^{d)}	RH	79	1) 170°
	3n ^{m)}	RH	66	2) 77–78°/14
	3o ⁿ⁾	RH	86	1) 90°
	3p	RH	84	1) 226°

Tab. 1. (Fortsetzung)

R	Nitril 3 RCN	Ausgangs- verbindung	Ausb. %	1) Schmp. 2) Sdp./Torr
	3q ^{o)}	RH	81	1) 103°
	3r ^{j)}	RH	95	1) 89°
	3s ^{p)}	RH	85	1) 133°
	3t	RH	91	1) 130°
	3u	RH	83	1) 132°
	3v	RH	75	1) 349—350° (unkorr.)
	3w ^{q)}	RH	89	1) 179°
	3x	RH	60	1) 157°
	3y	RH	74	1) 150°
	3z	RH	84	1) 163°
	3aa ^{r)}	RH	55	1) 199°

Tab. 1. (Fortsetzung)

R	Nitril 3 RCN	Ausgangs- verbindung	Ausb. %	1) Schmp. 2) Sdp./Torr
	3ab ^{r)}	RH	91	1) 176°
	3ac ^{r)}		86	1) 288° (unkorr.)

a) V. Grignard, E. Bellet und C. Courtot, Ann. Chimie [9] 12, 368 (1919).

b) A. Butlerow, Liebigs Ann. Chem. 170, 156 (1873).

c) O. Doebner und A. Wolff, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 2222 (1901).

d) C. C. Price und J. Zomlefer, J. org. Chemistry 14, 210 (1949).

e) D. J. Ives und K. Sames, J. chem. Soc. [London] 1943, 516.

f) R. D. Phookan und F. Krafft, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 2252 (1892).

g) R. Anschütz und W. Berns, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1390 (1887).

h) A. Conduché, Ann. Chimie [8] 13, 35 (1908).

i) P. Pfeiffer, I. Engelhardt und W. Alfuss, Liebigs Ann. Chem. 467, 175 (1928).

j) P. Karrer, A. Rebmann und E. Zeller, Helv. chim. Acta 3, 261 (1920).

k) F. W. Küster und A. Stallberg, Liebigs Ann. Chem. 278, 212 (1894).

l) A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1825 (1885).

m) P. Douglas, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 1311 (1892).

n) F. Scotti und E. J. Frizza, J. org. Chemistry 29, 1800 (1964), geben für die *trans*-Verbindung den Schmp. 54–55° an.

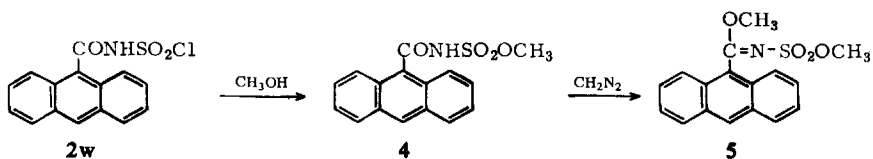
o) E. Lorz und R. Baltzly, J. Amer. chem. Soc. 73, 93 (1951).

p) R. Adams, M. W. Miller, F. C. McGrew und A. W. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 64, 1795 (1942).

q) L. F. Fieser und J. L. Hartwell, J. Amer. chem. Soc. 60, 2555 (1938).

r) Ch. Dufraisse und J. Matthieu, Bull. Soc. chim. France 1947, 302.

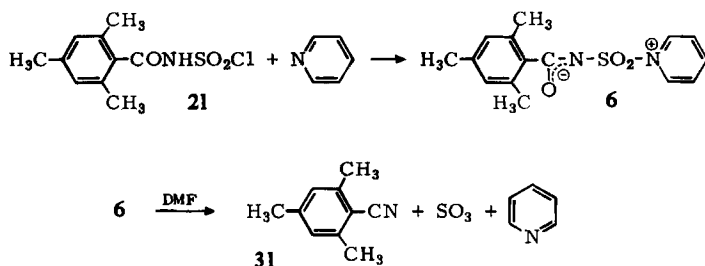
Daß Carbonamid-*N*-sulfochloride bzw. von ihnen abgeleitete Derivate tatsächlich in der Enolform reagieren können, geht aus der Umsetzung mit Diazomethan hervor. So zeigt der aus **2w** erhältliche Methylester **4** im IR-Spektrum nur eine C=O- und keine C=N-Bande. Bei der Methylierung mit CH₂N₂ erhält man jedoch ca. 30% *O*-Methylverbindung **5**.



Das nach (4) freiwerdende SO₃ bindet ein weiteres Mol. Amid⁵⁾. Damit wird verständlich, daß der vollständige Umsatz zum Nitril innerhalb von Minuten oder Sekunden nur bei Verwendung von 2 Mol Säureamid erreicht wird, während bei Verringerung der Menge des Amids sich die Zeit bis zur praktisch quantitativen Bildung des Nitrils erheblich verlängert. Nähere Angaben hierzu enthält der Versuchsteil.

5) E. Baltazzi und E. A. Davies, Chem. and Ind. 1962, 929.

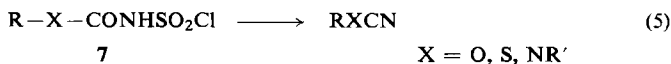
Pyridin vermag die Rolle des Amids in der Reaktion (3) nicht zu übernehmen. Hier kommt es zur Bildung relativ stabiler Acylierungsprodukte, deren wahrscheinliche Struktur z. B. für die Verbindung **21** durch **6** beschrieben wird. Erst bei längerer Reaktionsdauer wurden aus einigen Carbonamid-*N*-sulfochloriden auch mit Pyridin Nitrile erhalten. Die Verbindungen vom Typ **6** können leicht mit Dimethylformamid zu den Nitrilen umgesetzt werden.



Der beschleunigende Einfluß von Dimethylformamid auf die Dehydratisierung von Carbonsäureamiden zu Nitrilen ist schon bekannt⁶⁾. Er dürfte auf die intermediäre Bildung des Dimethylformamid-chlorids zurückzuführen sein⁷⁾.

Verwendet man bei Dehydratisierung des Anthracen-carbonsäure-(9)-amids in Dimethylformamid Sulfurylchlorid, welches ja der Oxydationsstufe des Carbonamid-sulfochlorides **2w** entspricht, so beobachtet man zuerst eine Chlorierung in 10-Stellung, ehe man mit einem weiteren Mol SO_2Cl_2 die Umwandlung zum 10-Chlor-9-cyan-anthracen erreicht.

Die glatt verlaufende Umwandlung der Carbonamid-*N*-sulfochloride **2** in die Nitrile legte es nahe, eine Übertragung der Reaktion auf Verbindungen, die die Gruppe $-\text{CONHSO}_2\text{Cl}$ an Heteroatomen wie O, S oder N tragen, zu versuchen. Man sollte dann zu Cyansäureestern, Rhodaniden bzw. Cyanamiden kommen.



Verbindungen des Typs **7** sind durch Umsetzung von **1** mit Alkoholen, Phenolen, Mercaptanen, Aminen und Säureamiden leicht zugänglich⁸⁾. Die Reaktion (5) ließ sich jedoch nicht durchführen. Während für $\text{X} = \text{S}$ und NR' ein uneinheitlicher Reaktionsverlauf beobachtet wurde, auf den wir in diesem Rahmen nicht näher eingehen wollen, wurden bei der Umsetzung von **7**, $\text{X} = \text{O}$, mit Dimethylformamid Amidine der allgemeinen Struktur **8** erhalten, ein Verbindungstyp, der in Form der Hydrochloride schon aus Urethanen und Amidchloriden erhalten wurde⁷⁾.

Tab. 2 enthält einige dargestellte Amidine **8**.

⁶⁾ C. S. Marvel und M. M. Martin, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6600 (1958); E. A. Lawton und D. D. McRitchie, J. org. Chemistry **24**, 26 (1959); A. S. Baily, B. R. Henn und J. M. Langdon, Tetrahedron [London] **19**, 161 (1963); J. C. Thurman, Chem. and Ind. **1964**, 752.

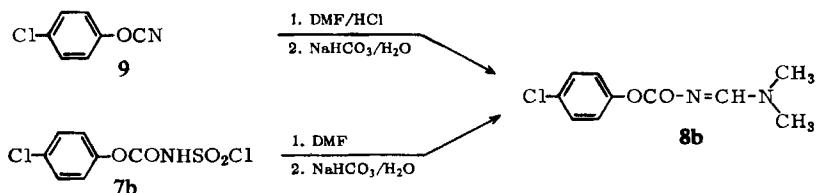
⁷⁾ H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Angew. Chem. **72**, 836 (1960).

⁸⁾ R. Graf, Chem. Ber. **96**, 56 (1963); Farbwerke Hoechst AG (Erf. R. Graf), Dtsch. Bundespat. 931467, C. **1955**, 11094.

Tab. 2. Aus 7, X = O, dargestellte Amidine $\text{RO}_2\text{C}-\text{N}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ **8**

	R	% Ausb.	Schmp. (Sdp.)
8a	c-C ₆ H ₁₁	82	59° (137–139°/0.1 Torr)
b	4-Cl–C ₆ H ₄	80	114°
c	4-O ₂ N–C ₆ H ₄	82	163°
d	2.4.6-[C(CH ₃) ₃] ₃ C ₆ H ₂	93	174°

Möglicherweise verläuft jedoch die Bildung der Verbindungen **8** über intermediär entstandene Cyansäureester. Jedenfalls konnte gezeigt werden, daß sich Dimethylformamid in Gegenwart von Chlorwasserstoff an Cyansäure-[4-chlor-phenylester] (**9**)⁹⁾ zum gleichen Amidin **8b** addiert, das durch die Einwirkung von DMF auf das Sulfochlorid **7b** erhalten wird.



Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigiert.

Pivalinsäure-nitril (3b): Zu einer Lösung von 102 g *Pivalinsäure* in 350 ccm n-Pentan tropft man bei 40° innerhalb 20 Min. 150 g **1**. Nach ca. einer Stde. fällt das *N*-Sulfochlorid aus. Zur Vervollständigung der CO₂-Abspaltung erhitzt man noch 3 Stdn. auf 40°, kühlt auf Raumtemp. ab, fügt 160 g *Dimethylformamid* zu, rührt noch 30 Min. nach, gießt auf Eis, trennt, extrahiert zweimal mit Pentan, trocknet und destilliert. Ausb. 56.2 g (68%) vom Sdp. 104–106°, Schmp. 16°.

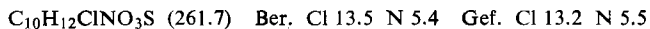
Sebacinsäure-dinitril (3f): Zu einer Lösung von 60 g *Chlorsulfonylisocyanat* (**1**) in 100 ccm Benzol gibt man unter Rühren portionsweise 40.3 g *Sebacinsäure* und erwärmt anschließend bis zur Beendigung der CO₂-Abspaltung noch etwa 30 Min. auf 60°. Danach kühlt man auf Raumtemp. und fügt 59 g *Dimethylformamid* hinzu. Hierbei löst sich der vorher gebildete Niederschlag vollständig auf. Man gießt auf Eis, trennt die Phasen, schüttelt noch einmal mit Benzol aus, trocknet und destilliert die vereinigten Benzollösungen. Ausb. 28 g (86%) vom Sdp._{0,4} 153–155°.

2.4-Dimethoxy-benzonitril (3j): Zu einer Lösung von 138 g *Resorcin-dimethyläther* in 200 ccm Methylenchlorid tropft man in 20 Min. bei 25–30° unter Kühlung eine Mischung aus 150 g **1** und 100 ccm CH₂Cl₂, rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp. nach und gibt anschließend

⁹⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3012 (1964).

unter Kühlung bei 25–30° 154 g *Dimethylformamid* zu. Dann gibt man auf Eis, schüttelt die organische Phase dreimal mit Eiswasser aus, destilliert das Lösungsmittel ab, verreibt den Rückstand zur vollständigen Entfernung des Dimethylformamids mit Wasser, saugt ab und trocknet. 149 g (91%), Schmp. 89°.

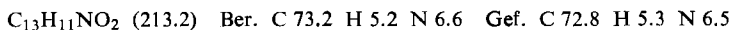
2.4.6-Trimethyl-benzamid-N-sulfochlorid (21): Eine Lösung von 10.0 g *Mesitylen* in 20 ccm 1 läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß 115 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht mit Tetrachlorkohlenstoff nach. Ausb. 16.2 g (74%).



2.4.6-Trimethyl-benzonitril (31): 5.0 g 21 werden mit 6 ccm *Formamid* übergossen und unter gelegentlichem Kühlen geschüttelt. Das Produkt verflüssigt sich und kristallisiert kurz danach wieder. Nach 5 Min. werden 10 ccm kaltes Wasser zugefügt, abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.52 g (91%), Schmp. 55°.

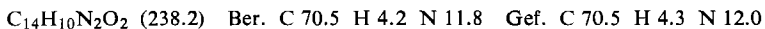
1.5-Dimethoxy-4-cyan-naphthalin (3u): 9.4 g *1.5-Dimethoxy-naphthalin* werden mit 50 ccm Toluol und 10.0 g 1 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Ausb. 15.4 g (93%) *1.5-Dimethoxy-naphthalin-carbonsäure-(4)-chlorsulfonylamid*.

Das Sulfochlorid wird portionsweise in 25 ccm *Dimethylformamid* eingetragen, die Lösung auf –20° abgekühlt und das ausgefallene Nitril abgesaugt, Ausb. 7.4 g. Weitere 1.5 g werden durch Zusatz von Wasser zur Mutterlauge isoliert. Schmp. 132° (Methanol).



1.5-Dimethoxy-4,8-dicyan-naphthalin (3v): 9.4 g *1.5-Dimethoxy-naphthalin* werden mit 60 ccm Acetonitril und 18.0 g 1 48 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und dann das abgeschiedene *1.5-Dimethoxy-naphthalin-dicarbonsäure-(4,8)-bis-chlorsulfonylamid* abgesaugt. Ausb. 18.9 g (80%).

Man trägt es portionsweise unter Rühren in 30 ccm *Dimethylformamid* ein, kühlt die Lösung auf 0° und saugt das Dinitril ab. Ausb. 9.0 g (94%), Schmp. 349–350° (unkorr.) (aus DMF).



Anthracen-carbonsäure-(9)-chlorsulfonylamid (2w)^{3a}: 200 g *Anthracen* werden in einem Gemisch von 250 ccm Toluol, 150 ccm Nitrobenzol und 170 g 1 28 Stdn. bei 50° gerührt. Danach wird auf 0° abgekühlt, abgesaugt, mit Benzol gut gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 333 g (93%).

9-Cyan-anthracen (3w): Unter Rühren trägt man in 20 g *N-Methyl-pyrrolidon-(2)* 8.0 g 2w portionsweise ein. Unter kräftiger Wärmeentwicklung löst sich das Produkt anfangs klar auf. Nach wenigen Sek. beginnt bereits die Ausscheidung des Nitrils. Nach 10 Min. setzt man 40 ccm Methanol zu, rührt weitere 10 Min. bei Raumtemp., kühlt auf –20°, saugt ab, wäscht mit Methanol und Wasser. Ausb. 4.88 g (96%) bereits schmelzpunktreines Produkt. Schmp. 179°.

9-tert.-Butyl-anthracen: Zur Grignard-Verbindung aus 24.3 g *Magnesiumspänen* und 93 g *tert.-Butylchlorid* in 500 ccm Diäthyläther gibt man unter Rühren portionsweise 65 g *Anthron* und rührt noch 30 Stdn. bei Raumtemp. nach. Nach Zersetzen mit Wasser gießt man den Äther ab, extrahiert den zähen Rückstand noch mehrmals mit Äther, vereinigt die organischen Schichten und verdampft das Lösungsmittel. Rückstand 54 g, Schmp. ca. 130°. Durch drei-

maliges Umkristallisieren aus Äthanol trennt man 5.7 g Dianthron ab und erhält 23.5 g reines *9-Hydroxy-9-tert.-butyl-9.10-dihydro-anthracen* vom Schmp. 142–148°.

$C_{18}H_{20}O$ (252.3) Ber. C 85.7 H 8.0 Gef. C 85.6 H 8.1

Zur Wasserabspaltung wird das Produkt mit 50 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 g *p-Toluol-sulfonsäure* 3 Min. auf dem Dampfbad erhitzt. Dann wird auf 0° abgekühlt, mit kaltem Methanol versetzt, abgesaugt und mit kaltem Methanol nachgewaschen. Ausb. 16.8 g grünlich schimmernde Kristalle vom Schmp. 106°. Durch Umkristallisieren aus Methanol unter Zusatz kleiner Mengen Triäthylamin erhöht sich der Schmp. auf 108–109°.

$C_{18}H_{18}$ (234.3) Ber. C 92.3 H 7.7 Gef. C 92.1 H 7.8

In Gegenwart von Säuren spaltet der Kohlenwasserstoff leicht Isobutylen ab, deshalb darf die Dehydratisierung des Alkohols nur unter milden Bedingungen vorgenommen werden.

9-tert.-Butyl-10-cyan-anthracen (3x): 1.20 g *9-tert.-Butyl-anthracen* werden mit 5 ccm Acetonitril und 0.8 g **1** versetzt. Unter Umschütteln geht der Kohlenwasserstoff innerhalb weniger Sek. in Lösung und gleich danach kristallisiert unter Selbsterwärmung das *Sulfochlorid* aus. Nach 3 Min. wird auf 0° gekühlt, abgesaugt, mit kaltem Acetonitril gewaschen und getrocknet: 1.70 g (88%). Das Produkt wird mit 2.5 ccm *Dimethylformamid* bei Raumtemp. geschüttelt, wobei sich das Sulfochlorid erst auflöst und dann das *Nitril* auszukristallisieren beginnt, nach 15 Stdn. mit 6 ccm Methanol versetzt, auf –20° gekühlt, abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.81 g, Schmp. 157° (Äthanol).

$C_{19}H_{17}N$ (259.3) Ber. C 88.0 H 6.6 N 5.4 Gef. C 88.0 H 6.7 N 5.5

Dies ist der einzige von uns beobachtete Fall, bei dem die Umwandlung des Sulfochlorids in das Nitril sehr langsam verläuft.

Einfluß der Menge des Amids auf die Geschwindigkeit von Reaktion (3): 3.2 g (10 mMol) **2w** werden in 7.5 ccm Tetrahydrofuran gelöst, mit *n* mMol *Dimethylformamid* versetzt und *t* Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach Abkühlen auf 0° werden die Kristalle abgesaugt, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Schmp. jeweils 179°. Unter diesen Bedingungen wird allerdings der noch gelöste Anteil des *9-Cyan-anthracens* nicht erfaßt:

n = 20		n = 10		n = 5	
<i>t</i>	Ausb. (%)	<i>t</i>	Ausb. (%)	<i>t</i>	Ausb. (%)
0.1	79	1	59	1	29
0.2	81	2	68	3	34
1	84	3	71	6	43
		6	85	24	73
				64	86

N-Methoxysulfonyl-anthracen-carbonsäure-(9)-amid (4): 10.0 g **2w** werden unter Eiskühlung in 25 ccm *Methanol* gelöst. Innerhalb weniger Min. beginnt der *Methylester* auszufallen. Er wird nach 10 Min. abgesaugt und mit kaltem Methanol gewaschen. Ausb. 4.6 g, Schmp. ca. 190° (abfallend, da Zers.). Klar löslich in verd. wäßr. NH_3 -Lösung.

$C_{16}H_{13}NO_4S$ (315.3) Ber. N 4.45 $1OCH_3$ 9.85 Gef. N 4.6 OCH_3 9.6

IR (KBr): Starke Carbonylbande bei 1700/cm, keine C=N-Bande.

N-Methoxysulfonyl-anthracen-carbimidsäure-(9)-methylester (5): 2.0 g 4 werden in 10 ccm THF mit äther. Diazomethan-Lösung bis zur Beendigung der N₂-Entwicklung versetzt. Nach Abkühlen auf -20° wird das ausgefallene Produkt abgesaugt: 0.6 g, Schmp. 196° (abfallend) (aus Methanol).

C₁₇H₁₅NO₄S (329.4) Ber. N 4.25 2OCH₃ 18.8 Gef. N 4.0 OCH₃ 18.8

IR (KBr): Keine C=O-Bande, starke C=N-Bande bei 1620/cm.

Bei der Hydrolyse mit HCl in Eisessig/Wasser entsteht Anthracen-carbonsäure-(9)-amid, Schmp. und Misch-Schmp. 220°.

10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9)-amid: Zu 2.21 g Anthracen-carbonsäure-(9)-amid in 12 ccm DMF tropft man bei 0-5° 1.4 g Sulfurylchlorid, rührt 30 Min. bei dieser Temp. nach und fällt dann mit Eis aus. Ausb. 2.4 g, Schmp. 240°. Aus Xylol Schmp. 248° (unkorr.).

C₁₅H₁₀ClNO (255.7) Ber. Cl 13.9 N 5.5 Gef. Cl 14.0 N 5.7

10-Chlor-9-cyan-anthracen: Zu 2.21 g Anthracen-carbonsäure-(9)-amid in 12 ccm DMF tropft man bei 0-5° 2.8 g Sulfurylchlorid, rührt 30 Min. nach, fällt mit Eis aus und verreibt den Niederschlag mit Methanol. 1.5 g, Schmp. 250°. Aus Eisessig Schmp. 255° (unkorr.), Misch-Schmp. mit 10-Chlor-anthracen-carbonsäure-(9)-amid 210-220°.

C₁₅H₈ClN (237.7) Ber. C 75.8 H 3.4 Cl 14.9 N 5.9

Gef. C 75.9 H 3.4 Cl 15.1 N 5.6

Umsetzung des Sulfochlorids 21 zum Betain 6: Zu 2.62 g 21 in 5 ccm absol. THF werden bei 0° 2.0 g Pyridin getropft. Nach 5 Min. wird das Reaktionsprodukt mit Eis ausgefällt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und bei Raumtemp. i. Hochvak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 2.45 g. Das Produkt besitzt keinen definierten Schmp. Selbst bei Raumtemp. ist es nicht längere Zeit haltbar.

C₁₅H₁₆N₂O₃S (304.4) Ber. C 59.2 H 5.3 N 9.2 S 10.5

Gef. C 58.0 H 5.4 N 9.6 S 10.2

1.52 g 6 werden unter Eiskühlung in 3 ccm DMF eingetragen. Nach rascher Auflösung erscheint gleich ein neuer Niederschlag. Nach 5 Min. wird das 2,4,6-Trimethyl-benzonitril (31) mit Eis ausgefällt, abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. 0.68 g (94%), Schmp. und Misch-Schmp. 55°.

N,N-Dimethyl-*N'*-[4-chlor-phenoxy-carbonyl]-formamidin (8b)

a) Bei 5-10° trägt man unter Rühren 119 g Carbamidsäure-[4-chlor-phenylester]-*N*-sulfochlorid⁸⁾ (7b) portionsweise in 150 g Dimethylformamid ein und rührt noch 1 Stde. bei dieser Temp. nach. Die klare Lösung wird anschließend in eine eiskalte Lösung von 170 g NaHCO₃ in 2l Wasser getropft, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 80 g (80%), Schmp. 114° (CCl₄).

C₁₀H₁₁ClN₂O₂ (226.7) Ber. C 53.0 H 4.9 N 12.3 Gef. C 53.3 H 5.0 N 11.9

Das Produkt wird durch verd. Salzsäure bei Raumtemp. glatt zu *N*-Formyl-carbamidsäure-[4-chlor-phenylester] vom Schmp. 146° (Methanol) hydrolysiert.

C₈H₆ClNO₃ (199.6) Ber. C 48.1 H 3.0 Cl 17.8 N 7.0

Gef. C 48.3 H 3.2 Cl 17.6 N 7.0

b) Zu einer Lösung von 6.5 mMol HCl in 5.4 ccm DMF gibt man 1.0 g (6.5 mMol) Cyan-säure-[4-chlor-phenylester]⁹⁾ (9). Das Produkt löst sich unter starker Wärmeentwicklung rasch auf, und nach 2 Min. beginnt erneute Kristallisation. Man rührt in eine eiskalte wäbr. Lösung von 0.5 g NaHCO₃ ein, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 0.85 g, Schmp. 114°. Keine Schmp.-Depression mit dem nach a) dargestellten Präparat.

Elementaranalysen

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)		C	H	N
<i>N,N</i> -Diäthyl-4-cyan- anilin (3k)	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ (174.3)	Ber. Gef.	75.8 76.0	8.1 8.1	16.1 16.0
1-[β-Cyan-vinyl]- pyrrolidon-(2) (3o)	C ₇ H ₈ N ₂ O (136.2)	Ber. Gef.	61.7 61.6	5.9 6.0	20.6 20.3
4-Methyl-6- <i>p</i> -tolyl- 3-cyan-pyron-(2) (3p)	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ (225.2)	Ber. Gef.	74.7 74.7	4.9 5.0	6.2 6.4
2.6-Dimethoxy-1-cyan- naphthalin (3t)	C ₁₃ H ₁₁ NO ₂ (213.2)	Ber. Gef.	73.2 73.1	5.2 5.3	6.6 6.5
2.3-Dimethyl-9-cyan- anthracen (3y)	C ₁₇ H ₁₃ N (231.3)	Ber. Gef.	88.3 88.3	5.7 5.8	6.1 6.1
1.4-Dimethyl-9-cyan- anthracen (3z)	C ₁₇ H ₁₃ N (231.3)	Ber. Gef.	88.3 88.0	5.7 5.8	6.1 6.1
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> - cyclohexyloxycarbonyl- formamidin (8a)	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂ (198.3)	Ber. Gef.	60.6 60.5	9.2 9.1	14.1 14.2
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -[4-nitro- phenoxy-carbonyl]- formamidin (8c)	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₄ (237.2)	Ber. Gef.	50.6 50.7	4.7 4.7	17.7 17.9
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -[2.4.6- tri-tert.-butyl-phenoxy- carbonyl]-formamidin (8d)	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ O ₂ (360.5)	Ber. Gef.	73.3 73.5	10.1 10.3	7.8 7.9

[120/67]