

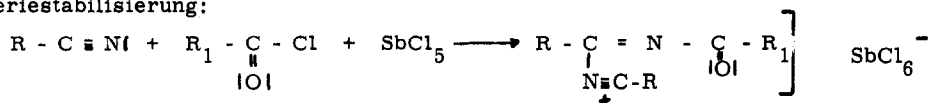
N-ACYL-C-CHLORNITRILIUMSALZE¹⁾

Richard Neidlein²⁾ und Rainer Bottler

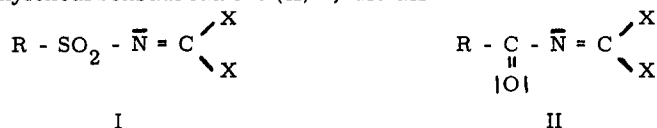
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg/Lahn

(Received in Germany 8 March 1968; received in UK for publication 18 March 1968)

H. Meerwein und Mit.³⁾ haben durch Alkylierung von Nitrilen mit Trialkyloxoniumsalzen sowie aus Säurechloriden, Nitrilen und elektrophilen Metallchloriden, beispielsweise $AlCl_3$, $SbCl_5$ etc. Nitriliumsalze erhalten; im letzteren Falle reagierten meist 2 Mole Nitril mit einem Mol Säurechlorid und es entstanden Salze mit besonders großer Mesomeriestabilisierung:

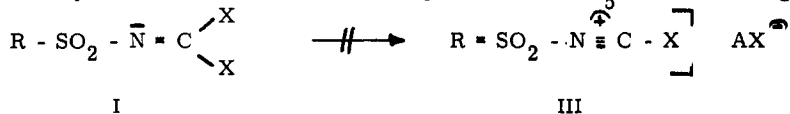


Im Rahmen unserer Untersuchungen über Dihalogemethylsulfonamide (I)^{4, 5)} sowie Dihalogemethylencarbonsäureamide (II)⁶⁾, die als



Ausgangsprodukte zur Darstellung der bisher unbekanntenen Acylisonitrile dienen sollten, lag es nahe, aus I bzw. II entsprechende Nitriliumsalze zu gewinnen.

Die in Methylenchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Dihalogemethylsulfonamide wurden mit elektrophilen Metallchloriden A, beispielsweise $SbCl_5$ zur Reaktion gebracht

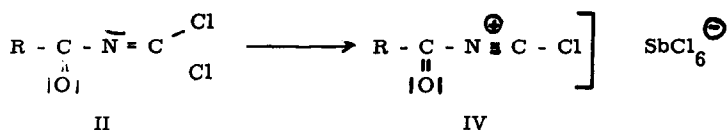


und es konnten kristalline, hygroskopische Verbindungen isoliert werden. Es handelte sich jedoch nicht um die erwarteten N-Sulfonyl-C-halogen-nitriliumsalze der Struktur III,

1) Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme in Verehrung und großer Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet.

sondern um Additionsprodukte der elektrophilen Metallchloride an die Dihalogenmethylensulfonamide.

Hingegen waren aus *N*-Dichlormethylencarbonsäureamiden mit Antimonpentachlorid *N*-Acyl-*C*-chlornitriliumsalze (IV) erhalten worden:



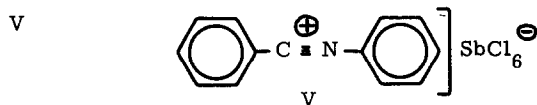
IV a) R = C₆H₅ - Schmp. 84-86°; Ausb. 76 %

IV b) R = *p*-CH₃-C₆H₄ - Schmp. 90-91°; Ausb. 80 %

IV c) R = *m*-CH₃O-C₆H₄ - Schmp. 79-81°; Ausb. 38 %

Die Salze IV sind außerordentlich hygroskopisch, lassen sich jedoch im Exsiccator über P₂O₅ oder eingeschmolzen in kleinen Ampullen mehrere Wochen unzersetzt aufbewahren.

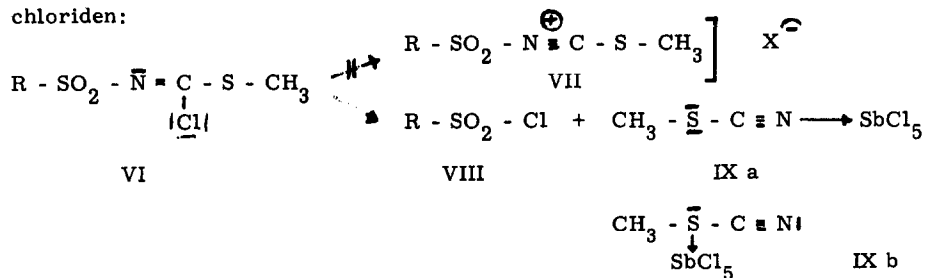
In den IR-Spektren waren im Bereich 2200-2315/cm die für die -N≡C-Gruppierung charakteristischen Absorptionsbanden vorhanden. Von einer Vergleichsprobe der Struktur



wurde ebenfalls ein IR-Spektrum aufgenommen, in dem die für die -C≡N-Gruppierung charakteristische Absorptionsbande bei 2273/cm (NaCl) lag.

Für alle isolierten Nitriliumsalze sind befriedigende Sb, Cl - Elementaranalysen erhalten worden.

Ein ganz unerwartetes Reaktionsverhalten zeigten hingegen die bereits beschriebenen *C*-Chlor-alkylmerkpto-methylensulfonamide (VI)⁷⁾ gegenüber elektrophilen Metallchloriden:



VI a) R = CH₃-C₆H₄-

VI b) R = C₆H₅-

Nach der Umsetzung äquimolarer Mengen VI a bzw. VI b mit SbCl_5 in wasserfreiem CCl_4 wurden nicht die Nitriliumsalze der allgemeinen Struktur VII isoliert; es waren die entsprechenden Sulfochloride VIII und ein Methylthiocyanat- SbCl_5 -Additionsprodukt (IX) entstanden, wobei im letzteren Falle die Strukturen IX a bzw. IX b zu diskutieren sind. IX war identisch mit einer direkt aus $\text{CH}_3\text{-S-CN}$ und SbCl_5 in CCl_4 hergestellten Vergleichsprobe.

Die Untersuchungen über die neuen, außerordentlich reaktionsfähigen Nitriliumsalze werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen Industrie - danken wir sehr herzlich für die Förderung unserer Arbeiten.

References:

- 2) Neue Anschrift: Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Karlsruhe
- 3) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1955)
- 4) R. Neidlein und W. Haussmann, Tetrahedron Letters 1965, 1753
- 5) R. Neidlein und E. Heukelbach, Tetrahedron Letters 1965, 2665
- 6) R. Neidlein und W. Haussmann, Chem. Ber. 99, 239 (1966)
- 7) R. Neidlein und W. Haussmann, Angew. Chem. 77, 549 (1965)