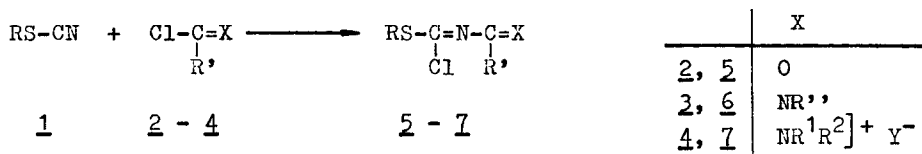


ZUR REAKTION VON FORMAMIDCHLORIDEN MIT ALKYLRHODANIDEN¹⁾

Jürgen Liebscher und Horst Hartmann
Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR

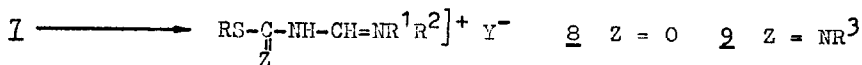
(Received in Germany 30 June 1975; received in UK for publication 14 July 1975)

Alkylrhodanide 1 reagieren nach MEERWEIN²⁾ mit Acylchloriden 2 oder Imidchloriden 3 unter LEWIS-Säure-Katalyse zu 1,3,5-Oxadiazinium-Salzen bzw. Chinazolinderivaten (vgl. auch Lit.³⁾). Die intermediären N-Acyl-5 oder N-Carbimid-thiocarbimidchloride 6 ließen sich dabei jedoch nicht fassen. Verbindungen dieses Typs sind lediglich in Form cyclischer Produkte bei der intramolekularen Reaktion von α - oder β -Rhodano-carbonsäurederivaten zugänglich⁴⁾.



Wir fanden nun, daß sich offenkettige Verbindungen einer analogen Struktur 7 gewinnen lassen, wenn Rhodanide 1 mit Formamidchloriden 4 zur Reaktion gebracht werden. In Analogie zur Addition der 4 an Alkyl- oder Arylcyanide⁵⁾ gelingt die Umsetzung glatt, wenn in die Reaktionsmischung gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet wird. Reaktive Zwischenprodukte dieser Reaktion sind demnach auch hier wahrscheinlich entsprechende Imidchloridderivate der Formel RS(Cl)C=NH. Die in guten Ausbeuten anfallenden 1-Alkylmercapto- bzw. 1-Arylmercapto-1-chlor-2-aza-propen-(1)-yliden-(3)-immoniumsalze 7 sind in Form ihrer Perchlorate meist gut isolierbar und bei Feuchtigkeitsausschluß hinreichend stabil.

Das Halogenatom in den 7 ist sehr beweglich und gegen Nucleophile leicht austauschbar. So hydrolysieren diese Verbindungen beim Lösen in Wasser oder bereits beim Stehen an der Luft zu entsprechenden Thiocarbimidsäureestern 8. Mit primären Aminen oder Hydrazinverbindungen bilden sich in analoger Weise Imine bzw. entsprechende Hydrazonverbindungen 9.



TabelleDargestellte Alkylrhodanid-Formamidchlorid-Addukte und Folgeprodukte^{a)b)}

Nr.	R	R ¹	R ²	Schmp. [°C] ^{c)}	Ausbeute [%d.Th.]
<u>7a</u>	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	51-53	68
<u>7b</u>	iso-C ₃ H ₇ ^{d)}	CH ₃	CH ₃	85-88	93
<u>7c</u>	iso-C ₃ H ₇ ^{e)}	(CH ₂) ₅		87-89	97
<u>7d</u>	n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	53-55	98
<u>7e</u>	C ₆ H ₅ -CH ₂	(CH ₂) ₄		85-87	71
<u>8a</u>	C ₆ H ₅ -CH ₂	(CH ₂) ₄		180-182	68
<u>8b</u>	C ₆ H ₅ -CH ₂ ^{f)}	CH ₃	CH ₃	140-142	65
<u>8c</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	84-85	69

a) Y⁻ stets ClO₄⁻,

b) alle angeführten Verbindungen sind durch eindeutige analytische Daten strukturell gesichert,

c) Umkristallisation aus Acetonitril bzw. Acetanhydrid/Äther,

d) ¹H-NMR (CF₃COOH, δ in ppm): (CH₃)₂C: 1,48(d), (CH₃)₂N: 3,52(s), 3,60(s),
CHS: 4,02(hept), CH=N: 8,95(s),e) 2,4-Dinitrophenylhydrazon [9: R³ = 2,4-(NO₂)₂-C₆H₃-NH-] Schmp. 176-177°C (aus Eisessig),

f) freie Base: Schmp. 118-120°C (aus Äthanol/Wasser).

Literatur1) 3. Mitteilung über Nitril-Formamid-Addukte, 1. und 2. Mitt. vgl. Lit.⁵⁾.2) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 209 (1956),H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Nentwig, Chem. Ber. **89**, 224 (1956).3) R.R. Schmidt, Chem. Ber. **98**, 334 (1965).4) G. Simchen und G. Entenmann, Angew. Chem. **85**, 115 (1973), Internat. Edit. 119 (1973).5) J. Liebscher und H. Hartmann, Z. Chem. **14** 358 (1974), **15**, 16 (1975).