

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

Über die Acetylierung von Thioamiden mit Keten*

Summary

Ketene proved to be an excellent acetylating agent for unsubstituted and N-monosubstituted aromatic and heteroaromatic thiocarbonamides. The resulting N-acetyl-thioamides were obtained in almost quantitative yield and in a high degree of purity.

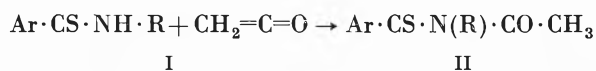
Obwohl schon in der älteren Literatur Angaben über vereinzelte Versuche, Thioamide mit Säurechloriden um-

* Eingegangen am 13. Mai 1966. IX. Mitteilung über Thioamide. VIII. Mitteilung: K. JAKOPIĆ und V. HAHN, *Croat. Chem. Acta* 37 (1965) 181.

zusetzen, zu finden sind¹, ist die Acylierung von Thioamiden erst in neuerer Zeit eingehender untersucht worden². In diesen Arbeiten wurde u. a. festgestellt, daß man Thiobenzamid am besten mit Acetylchlorid/Pyridin in Aceton, aber auch mit Acetanhydrid/Pyridin, oder mit Acetylchlorid in Benzol acetylieren kann, wobei man N-Acetyl-thiobenzamid in guter Ausbeute erhält².

Da – wegen ihrer begrenzten Beständigkeit – Isolierung und Reinigung von N-Acyl-thioamiden öfter mit Schwierigkeiten verbunden sind, haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen über Alkylierung und Acylierung von Thiobenzoesäure- und Thiobrenzscheimsäureamiden³ versucht, unsubstituierte und N-monosubstituierte Thioamide mit Keten (Carbomethylen) umzusetzen. Nach DUNBAR und WHITE⁴ können unsubstituierte Carbonsäureamide, in Anwesenheit katalytischer Mengen von Schwefelsäure, mit Keten erfolgreich acetyliert werden.

In unseren Versuchen hat sich Keten für die Acetylierung von Thioamiden vorzüglich bewährt. Dabei zeigte es sich, daß man die Reaktion



ohne Katalysator durchführen kann und daß die gebildeten N-Acetylthioamide durchwegs in hohem Reinheitsgrad und meistens in fast quantitativer Ausbeute anfallen. Die weitere Reinigung der so gewonnenen Rohprodukte erfolgte durch Umkristallisieren unter schonenden Bedingungen.

Als Beispiel wird im folgenden die Acetylierung von Thiobrenzscheimsäureanilid (2-Thiofurancarbonsäureanilid) etwas ausführlicher beschrieben. In die Lösung von 1 g Thiobrenzscheimsäureanilid⁵ (I, Ar = 2-Furyl, R = Phenyl, Smp. 106 bis 107°) in 15 ml trockenem Benzol wurde unter Kühlung (bei 5–10°C) Keten (in üblicher Weise durch Pyrolyse von Aceton gewonnen⁶) bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich die anfangs gelbe Lösung allmählich orange und schließlich tiefrot färbte. Nachdem man das Reaktionsprodukt im Kölbchen, das mit einem Chlorcalciumröhrchen versehen war,

einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen ließ, wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bei 30–40° abgedampft. Es hinterließ 1,15 g (95%) rohes N-Acetyl-thiobrenzscheimsäureanilid (II, Ar = 2-Furyl, R = Phenyl), das bei 59–60° schmolz. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohprodukt bei Zimmertemperatur in trockenem Benzol gelöst und durch darauffolgende Zugabe von Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) zum Kristallisieren gebracht. Nach wiederholtem Umkristallisieren dunkelrote Plättchen, Smp. 61–62° (ber. für C₁₃H₁₁NO₂S: C 63,65, H 4,52, N 5,71, S 13,07%; gef. C 63,71, H 4,65, N 5,75, S 13,40%).

In ähnlicher Weise wurden N-Acetyl-thiobenzamid (Smp. 104°, Lit.², Smp. 104–105°) sowie mehrere neue N-Acetyl-thioamide, darunter N-Acetyl-thiobenzoesäure-p-toluidid (Smp. 106°), N-Acetylthiobenzoesäure-p-anisidid (Smp. 82–83°), N-Acetyl-thiobrenzscheimsäure-p-toluidid (Smp. 98–99°), N-Acetyl-thiobrenzscheimsäure-p-anisidid (Smp. 97–98°) u. a. m. dargestellt.

Sämtliche in dieser Arbeit erwähnten N-Acetyl-thioamide haben wir auch durch Acetylierung der entsprechenden Thioamide mit Acetylchlorid/Pyridin in Aceton² dargestellt. Die dabei allgemein in niedrigeren Ausbeuten anfallenden Rohprodukte zeigten etwas niedrigere Schmelzpunkte, erwiesen sich aber nach Reinigung als identisch mit den unter Einwirkung von Keten gewonnenen Produkten.

N. STOJANAC und V. HAHN

Institut «Rudjer Bošković», Abteilung für organische Chemie und Biochemie und Laboratorium für organische Chemie, Technologische Fakultät der Universität Zagreb, Zagreb (Jugoslawien)

¹ Vgl. z. B. a) R. N. HURD und G. DELAMATER, *Chem. Rev.* 61 (1961) 45; b) Literaturzusammenstellung bei ².

² J. GOERDELER und H. HORSTMANN, *Chem. Ber.* 93 (1960) 663, 671.

³ N. STOJANAC, Dissertation, Universität Zagreb, 1964.

⁴ R. E. DUNBAR und G. C. WHITE, *J. Org. Chem.* 23 (1958) 915.

⁵ V. HAHN, Ž. STOJANAC, O. ŠČEDROV, N. PRAVDIĆ-SLADOVIĆ, S. TOMAŠIĆ und D. EMER, *Croat. Chem. Acta* 29 (1957) 319.

⁶ C. D. HURD, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1, 2nd edition (1941) S. 330.

Umsetzungen aliphatischer Immoniumverbindungen mit vinylogenen Säureamiden zu langkettigen Polymethinfarbstoffen*

Summary

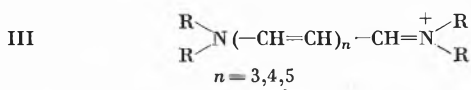
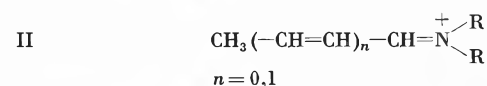
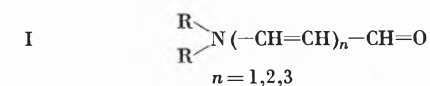
Aliphatic immonium salts have been condensed with the vinylogous homologues of acid amides to open-chain cyanine dyes.

Es ist allgemein bekannt, daß Säureamide oder deren Vinyloge I eine sehr geringe Carbonylaktivität haben. Die Folge ist, daß z. B. Kondensationsreaktionen mit Aldehyden wie Acetaldehyd oder Crotonaldehyd in Gegenwart basischer Katalysatoren nur in geringem Maße erfolgen oder aber ganz ausbleiben.

Erwartungsgemäß sollten die Immoniumverbindungen II¹ eine höhere Reaktivität als die Aldehyde zeigen. Tatsächlich reagieren die Verbindungen II mit vinylogenen Säureamiden I schon bei Raumtemperatur zu Polymethinfarbstoffen III. Die Ausbeuten liegen bei Verwendung von II $n=0$ zwischen 20 und 50% und bei Verwendung von II $n=1$ in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Reaktivitätsabnahme zwischen 10 und 20%.

* Eingegangen am 20. Mai 1966. Vorläufige Mitteilung.

¹ M. LAMCHEN, W. PUGH und A. M. STEPHEN, *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 4418.



Die Reaktionspartner I, II werden in Acetanhydrid gelöst, mit katalytischen Mengen Pyridin versetzt und bei Raumtemperatur $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde stehengelassen. Darauf wird die Lösung auf Eis gegossen und nach dem Neutralisieren mit Dimethylamin in die in der Literatur² bekannten Bis-dimethylaminopolymethinverbindungen III (R = CH₃) überführt. – Beispielsweise ergibt:

- a) 3-Methylanilidopropenal (I $n=1$) und Di-(buten-2-yliden-1-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n=1$) das Heptamethin (III $n=3$).
- b) 5-Methylanilidopenta-2,4-dienal (I $n=2$) und Di-(1-äthyliden-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n=0$) das Heptamethin (III $n=3$).
- c) 5-Methylanilidopenta-2,4-dienal (I $n=2$) und Di-(buten-2-yliden-1-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n=1$) das Nonamethin (III $n=4$).
- d) 7-Dimethylaminohepta-2,4,6-trienal (I $n=3$) und Di-(buten-2-yliden-1-piperidinium)-hexachlorostannat (II $n=1$) das Undecamethin (III $n=5$).

H. E. NIKOLAJEWSKI und S. DÄHNE

Institut für Optik und Spektroskopie der
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

B. HIRSCH und E.-A. JAUER

Institut für Farbenchemie der Technischen Universität Dresden

² S. MALHOTRA und M. C. WHITING, *J. Chem. Soc. (London)* 1960, 3812.