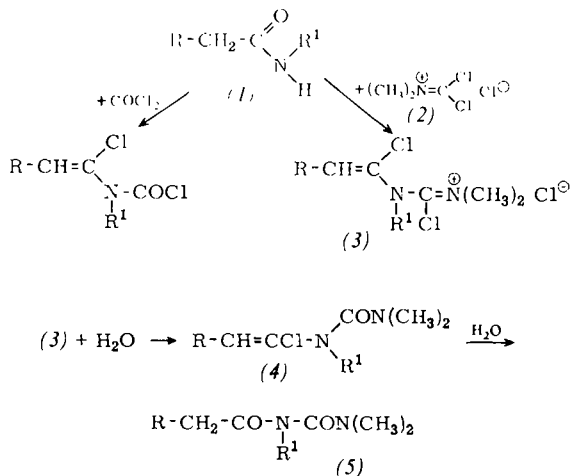


Reaktion von sekundären Acetamiden mit *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid^[1]

Von Zdenek Janousek, Juliette Collard und Heinz Günter Viehe^[*]

Sekundäre Acetamide der allgemeinen Formel (1) reagieren mit Phosgenimoniumchlorid (2) unter Bildung der neuartigen Chlorformamidiniumsalze (3). Phosgen selbst reagiert ähnlich^[2].



Die Verbindungen (3) sind im allgemeinen gelbliche, stabile Salze (Tabelle 1). Bei ihrer Hydrolyse bilden sich zuerst die *N*-(1-Chloralkenyl)harnstoffe (4) und dann die

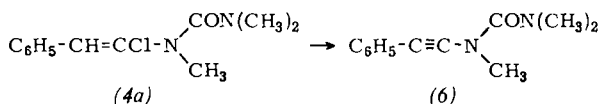


Tabelle 1. Eigenschaften einiger Verbindungen vom Typ (3).

	R	R ¹	Ausb. (%)	Fp. (°C)	NMR (CDCl ₃ , TMS = 0) δ (ppm)
(3a)	C ₆ H ₅	CH ₃	97	82–85	3.74 (9 H/s), 7.47, 7.80 (6 H/2 mult.)
(3b)	Cl	CH ₃	85	154	3.76 (3 H/s), 3.78 (6 H/s), 8.11 (1 H/s)
(3c)	—(CH ₂) ₄ —		86	fl.	6.23 (1 H/t), 4.16 (2 H/t), 3.78 (6 H/s), 1.7–2.6 (6 H/br.)
(3d)	H	CH ₃	90	fl.	3.80 (6 H/s), 3.89 (3 H/s), 5.90 (1 H/d), 6.41 (1 H/d)

N-Acylharnstoffe (5), während mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden Dithioverbindungen entstehen. Die Verbindungen (4) haben Interesse als Ausgangsstoffe für die Synthese der bisher unbekannten Äthinylharnstoffe (6). Sie bilden sich aus (4) bei der Einwirkung von Kalium-*tert*-butanolat in wasserfreiem Tetrahydrofuran. (6). R = C₆H₅, ist eine farblose, stabile und destillierbare Flüssigkeit. Ihre chemischen Eigenschaften sind ähnlich denen der kürzlich beschriebenen *N*-Alkinyllamide^[3].

Synthese der Verbindungen (3):

1 mol Acetamid (1) und 2 mol (2) werden bis zur Auflösung von (2) in Chloroform unter Rückfluß gekocht (30 bis 60 min). Dann wird eingedampft und der Rückstand mit Äther gewaschen, um das als Nebenprodukt gebildete Dimethylcarbamoylchlorid zu entfernen.

[*] Dr. Z. Janousek, J. Collard und Prof. Dr. H. G. Viehe
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
96, Naamsestraat, B-3000 Louvain (Belgien)

Hydrolyse von (3a) zu (4a):

2.5 g (3a) (ca. 8.54 mmol) werden so zu 10 ml einer gerührten Suspension von NaHCO₃ in Wasser gegeben, daß die Lösung etwa neutral bleibt. Nach ungefähr 5 min wird das Gemisch mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft. Ausbeute: 1.8 g (88.5%) von (4), R = C₆H₅, R¹ = CH₃.

Hydrolyse von (3a) zu (5a):

Die Lösung von (3a) [aus 10 g (67 mmol) (1)] in 40 ml Chloroform behandelt man 2 Std. mit 10 ml Wasser und überschüssigem NaHCO₃. Die organische Phase wird abgetrennt und über Kaliumcarbonat getrocknet. Destillative Fraktionierung ergibt 10.1 g (71%) (5a), K_p = 135°C/0.2 Torr.

Dehydrochlorierung von (4a) zu (6):

0.176 g (1.55 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in 5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur zur gerührten Lösung von 0.37 g (1.55 mmol) (4a) in 2.5 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nach 10 min fügt man 10 ml wasserfreien Äther hinzu und rührt noch 30 min. Danach wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt; der Rückstand [0.2 g (64%) (6)] destilliert bei 40°C/0.04 Torr als farbloses, stabiles Öl.

Eingegangen am 6. Juli 1972 [Z 683b]

[1] Imonium-Chemie, 5. Mitteilung. - 4. Mitteilung: H. G. Viehe, Th. van Vyve u. Z. Janousek. Angew. Chem. 84, 991 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972).

[2] U. H. Ottenheim u. J. W. Garritsen, British Pat. 901 169 (1962); Chem. Abstr. 58, 6810 (1963); H. Ulrich: The Chemistry of Imidoyl Halides. Plenum Press, New York 1968, S. 207.

[3] H. G. Viehe, Vortrag beim Nottingham Symposium on Acetylenes, July 1971; E. Goffin u. Y. Legrand, Dissertationen, Universität Löwen, in Vorbereitung.

Photoelektronenspektroskopie und Konjugation – Direkter Beweis der ungewöhnlichen Sequenz der beiden obersten besetzten π-Molekülorbitale im Phosphorin(Phosphabenzol)- und Arsenin(Arsabenzol)-System^[1]

Von Werner Schäfer, Armin Schweig, Friedrich Bickelhaupt und Hans Vermeer^[*]

1970 entdeckten wir^[2] durch Modellrechnungen^[3] an Phosphorin (3) die verglichen mit Pyridin (2) ungewöhnliche Sequenz der beiden obersten besetzten π-Molekülorbitale: b₁(π) als HOMO („highest occupied MO“) vor

[*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. W. Schäfer
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12
Prof. Dr. F. Bickelhaupt und Drs. H. Vermeer
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
De Lairesestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)