

## Reaktionen von Acylchloriden/Triethylamin oder Ketenen mit Phosgeniminiumsalzen<sup>[1]</sup>

Von Heinz Günter Viehe, Brigitte Le Clef und Asher Elgavi<sup>[\*]</sup>

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -(chlorcarbonyl)enamine (3) sind durch Addition von Phosgen an Inamine<sup>[2]</sup> oder durch Kondensation von Phosgen mit monosubstituierten Acetamiden in Gegenwart von Basen<sup>[3,4]</sup> dargestellt worden.

Wir konnten (3) jetzt in guten Ausbeuten aus monosubstituierten Acetylchloriden (1) und (Dichlormethylen)dimethylammoniumsalzen („Phosgeniminiumsalzen“) (2)<sup>[5]</sup> synthetisieren (Tabelle 1).

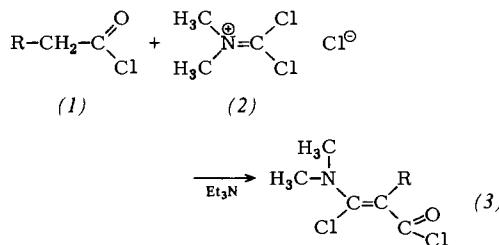


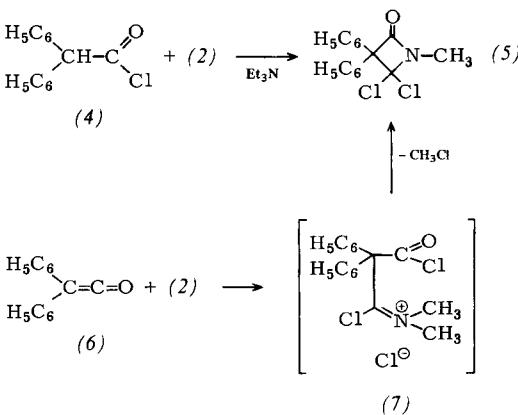
Tabelle 1.  $\alpha$ -substituierte  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -(dimethylamino)acryloylchloride (3).

| Verb. | R                      | Ausb. [%] | Kp [°C/Torr] | IR [cm <sup>-1</sup> ] (in $\text{CHCl}_3$ ) | <sup>1</sup> H-NMR ( $\delta$ -Werte) [a] |
|-------|------------------------|-----------|--------------|--|---|
| (3a)  | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 70        | Zers.        | 1700, 1555                                   | 3.18 (6H, s), 7.32 (5H, s)                |
| (3b)  | Cl                     | 75        | 70–75/0.1    | 1685, 1550                                   | 3.17 (s)                                  |
| (3c)  | $\text{CH}_3$          | 70        | 70–74/0.1    | 1715, 1555                                   | 2.20 (3H, s), 3.10 (6H, s)                |
| (3d)  | $\text{C}_2\text{H}_5$ | 60        | 75–80/0.3    | 1710, 1550                                   | 1.14 (3H, t), 2.60 (2H, q), 3.08 (6H, t)  |

[a] In  $\text{CDCl}_3$ , TMS = 0.

Beispielsweise setzt sich Phenylacetylchlorid (1a) mit (2) in Gegenwart von Triethylamin zu (3a) um. Die Reaktion findet nur in Anwesenheit der Base statt; dies zeigt, daß Phenylketen, das entsprechende Acylammoniumsalz oder das Enolat des Säurechlorids die reaktive Zwischenstufe ist<sup>[6]</sup>.

Geht man von Diphenylacetylchlorid (4) aus, so bildet sich das neuartige Dichlor- $\beta$ -lactam (5) anstelle von (3). (5) entsteht ebensogut aus Diphenylketen (6) und (2).



Die Zwischenstufe (7) läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen. Wenn man (6) und (2) auf 45°C erwärmt, erschei-

nen starke Signale bei  $\delta$  = 4.25 und 7.45, die wahrscheinlich den  $N$ -Methyl- bzw. Phenylprotonen zuzuordnen sind und die bei der Bildung von (5) verschwinden.

Die Verbindungen vom Typ (3) – reaktive Derivate der Malonamidsäure – sind eingeführte Reagenzien vor allem für die Synthese von Heterocyclen<sup>[4, 7]</sup>. (5) und sein  $N$ -Ethyl-Analogon als erste Beispiele der reaktiven 4,4-Dichlor-azetidin-2-one sind präparativ interessant<sup>[8]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

(3a): 2.02 g (0.02 mol) Triethylamin werden bei Raumtemperatur unter Rühren in eine Suspension von 1.65 g (0.02 mol) (2) in wasserfreiem Chloroform getropft, die 1.54 g (0.02 mol) (1a) enthält. Man röhrt solange, bis (2) vollständig gelöst ist. Das Lösungsmittel wird verdampft und das Produkt mit Ether extrahiert. Das nach Filtration und Eindampfen der Lösung zurückbleibende (3a) wird aus Ether/Petrolether umkristallisiert.

(5): 1.62 g (0.01 mol) (2) und 1.94 g (0.02 mol) (6) werden in 30 ml wasserfreies Chloroform gegeben. Die Lösung wird unter Röhren und Rückfluß bis zum vollständigen Verbrauch von (2) erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird (5) aus Cyclohexan umkristallisiert [farblose Nadeln vom  $F_p$  = 152–153 °C, Ausbeute 72 %, IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1775 cm<sup>-1</sup> (C=O); NMR ( $\text{CDCl}_3$ /TMS = 0):  $\delta$  = 3 (3H, s), 7.1–7.75 (10H, m)]. – Das  $N$ -Ethyl-Analogon von (5) wird entsprechend erhalten [ $F_p$  = 138–139 °C, Ausbeute 73 %, IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 1775 cm<sup>-1</sup>; NMR ( $\text{CDCl}_3$ /TMS = 0):  $\delta$  = 1.4 (3H, t), 3.45 (2H, q), 7.1–7.7 (10H, m)].

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z 653b]

- [1] Phosgeniminium-Chemie, 23. Mitteilung. – 22. Mitteilung: B. Stelander, H. G. Viehe, Angew. Chem. 89, 182 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 3 (1977).
- [2] R. Buyle, H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 3987 (1968).
- [3] R. Buyle, H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 4217 (1968); L. Ghosez, J. Marckhand-Brynaert in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley, New York 1976.
- [4] G. Winters, N. Dimola, E. Oppici, G. Nathansohn, Farmaco Ed. Sci. 30, 620 (1975).
- [5] Z. Janousek, H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley, New York 1976.
- [6] R. Giger, R. Allain, M. Rey, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 53, 120 (1970); W. T. Brady, G. A. Scherubel, J. Org. Chem. 39, 3790 (1974).
- [7] R. Buyle, H. G. Viehe, Tetrahedron 25, 3447, 3453 (1969).
- [8] J. P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, noch unveröffentlicht.

## Halogenonitrosylmolybdate – einfache, monomere $\text{Mo}^{II}$ -Komplexe

Von Sabyasachi Sarkar und Achim Müller<sup>[\*]</sup>

Über Komplexe des zweiwertigen Molybdäns weiß man noch wenig<sup>[1]</sup>. Es wird angenommen, daß zur Stabilisierung des  $\text{Mo}^{II}$ -d<sup>4</sup>-Systems mehrere starke  $\pi$ -Aczeptoren als Liganden notwendig sind (wie z. B. in  $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{diars})\text{I}_2]$  oder  $[\text{Mo}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]$ <sup>[1, 2]</sup>. Klassische einkernige Koordinationsverbindungen mit einfachen Liganden (wie bei  $\text{Cr}^{II}$ ) sind bisher nicht bekannt<sup>[3]</sup>. Wir berichten über die ersten derartigen Komplexe, die auch zur Darstellung weiterer Molybdän(II)-Verbindungen dienen können.

Die Komplexe  $\text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  (1) (orange) und  $\text{Cs}_2[\text{Mo}(\text{NO})\text{Br}_5]$  (2) (tiefrot) sowie  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Mo}(\text{NO})\text{Cl}_4]$  (3) (gelb) und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Mo}(\text{NO})\text{Br}_4]$  (4) (rot) ließen sich als

[\*] Prof. Dr. A. Müller, Dr. S. Sarkar [\*\*]  
Institut für Chemie der Universität  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

[\*\*] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat.

[\*] Prof. Dr. H. G. Viehe, Dr. B. Le Clef  
Laboratoire de Chimie Organique  
Université de Louvain  
Place Louis Pasteur, 1  
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)  
Dr. A. Elgavi  
Bar Ilan University  
Ramat-Gan (Israel)

diamagnetische, bei Raumtemperatur stabile Kristalle isolieren und durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung [(3) und (4) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ], magnetische Messungen sowie Röntgenpulverdiffraktogramme charakterisieren (zur Umwandlung von (1) in (3) und von (2) in (4) vgl. Arbeitsvorschrift). (1) und (2) sind wie (3) und (4) jeweils isostrukturrell. Die magnetischen Eigenschaften und die Schwingungsspektren deuten auf das Vorliegen von monomeren komplexen Anionen ( $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie) mit  $d^4$ -Konfiguration des Zentralatoms (vier Elektronen in zwei  $d(e)$ -Orbitalen) hin<sup>[4]</sup>. Alle Schwingungsfrequenzen liegen im Erwartungsbereich. Genaue Messungen von  $\nu(\text{NO})$  und  $\nu(\text{MoN})$  zeigen (Tabelle 1), daß der  $\pi$ -Rückbindungsseffekt von NO im Chlorokomplex (1) geringer ist als im Bromokomplex (2), was sich durch die höhere Elektronegativität des Halogenliganden in *trans*-Stellung bei (1) erklären läßt. Aufgrund des *trans*-Effektes der NO-Gruppe bei (1) und (2) ergibt sich  $\nu(\text{MoX}_4) > \nu(\text{MoX})_{\text{trans}}$ .

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen der neuen  $\text{Mo}^{ll}$ -Komplexe (1)–(4) (IR-Festkörperspektren in Nujol; [ $\text{cm}^{-1}$ ]).

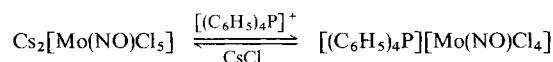
| $\nu(\text{NO})$         | $\nu(\text{MoN})$ | $\delta(\text{NO})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{MoX}_4)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{MoX}_4)$ | $\nu(\text{MoX})_{\text{trans}}$ |
|--------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| (1) 1676 $\pm$ 2 (sst)   | 579 $\pm$ 1 (s)   | 608.5 $\pm$ 2 (s)   | ca. 320 br (sst)                | [a]                            | 262 (m)                          |
| (2) 1680 $\pm$ 2 (sst)   | 568 $\pm$ 1 (s)   | 607.5 $\pm$ 2 (s)   | ca. 235 br (sst)                | 210 Sch                        | 177 (m)                          |
| (3) 1694.5 $\pm$ 2 (sst) | 616 $\pm$ 1 (s)   | 638 $\pm$ 2 (s)     | 323 br (st)                     | [a]                            | —                                |
| (4) 1691.5 $\pm$ 2 (sst) | 615 $\pm$ 1 (s)   | 640 $\pm$ 2 (s)     | 230 br (st)                     | [a]                            | —                                |
| A <sub>1</sub>           | A <sub>1</sub>    | E                   | E                               | A <sub>1</sub>                 | A <sub>1</sub>                   |

[a] Überlagert von  $\nu_{\text{as}}(\text{MoX}_4)$ .

Die Gruppierung  $\text{MoNO}$  ist so stabil (das  $\pi$ -Acceptorvermögen eines NO-Liganden reicht zur Stabilisierung des  $\text{Mo-d}^4$ -Systems aus!), daß bei Zugabe anderer Liganden, z. B.  $\text{CN}^-$  oder  $\text{OH}^-$ , nur ein Austausch von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^-$  beobachtet wird. Die Komplexe (1)–(4) können daher sowohl zur Synthese weiterer  $\text{Mo}^{ll}$ -Komplexe herangezogen als auch zum Studium von Liganden-Austauschreaktionen an  $\text{Mo}^{ll}$ -Systemen benutzt werden.

#### Arbeitsvorschrift:

Eine gesättigte Lösung von 2 g  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[5]</sup> in Wasser wird nach Zugabe von 30 ml konz. Salzsäure ca. 2 h *an der Luft* gekocht, bis die Lösung klar geworden ist. Bei Zusatz von 2 g  $\text{CsCl}$  in 20 ml konz. Salzsäure erhält man (1) in Form eines orangefarbigen kristallinen Niederschlags, der abfiltriert, mehrfach mit konz. Salzsäure gewaschen und im Vakuum über  $\text{KOH}$  getrocknet wird. Die Darstellung von (2) ( $\text{HBr}$  und  $\text{CsBr}$ ), (3) ( $\text{HCl}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ ) und (4) ( $\text{HBr}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ ) gelingt auf analoge Weise. (1) und (3) lassen sich in Salzsäure reversibel ineinander umwandeln (vgl. <sup>[6]</sup>):



Entsprechendes gilt für (2) und (4).

Eingegangen am 9. Dezember 1976 [Z 623]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 61505-69-9 / (2): 61505-70-2 / (3): 61505-72-4 / (4): 61505-74-6 /  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ : 20861-57-8.

[1] S. A. Cotton, F. A. Hart: *The Heavy Transition Elements*. Macmillan Press, London 1975; F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, New York 1972; D. L. Kepert: *The Early Transition Elements*. Academic Press, London 1972.

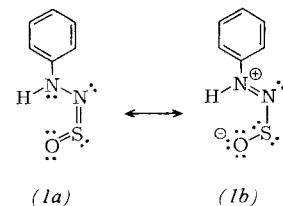
- [2] In mehrkernigen Halogenkomplexen (wie z. B.  $[\text{Cl}_4\text{MoMoCl}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ ) wird eine Stabilisierung durch Elektronendelokalisation in MoMo-Bindungen erreicht [1].
- [3] Es wurde lediglich über eine instabile Verbindung „ $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_6$ “ unbekannter Struktur berichtet, die bei der Reduktion von  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$  entsteht (390°C,  $\text{H}_2$ -Strom): J. S. Yoo, E. Griswold, J. Kleinberg, *Inorg. Chem.* 4, 365 (1965).
- [4] Vgl. H. B. Gray, P. T. Manoharan, J. Pearlman, R. F. Riley, *Chem. Commun.* 1965, 62.
- [5] W. Hieber, R. Nast, G. Gehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 256, 169 (1948).
- [6] W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 1315.

#### Röntgen-Strukturanalyse von *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazin

Von Alfred Gieren und Bernhard Dederer<sup>[\*]</sup>

Um nach der Strukturbestimmung von Schwefeliiimiden  $\text{RN}=\text{S}=\text{NR}$ <sup>[11]</sup> weitere Aufschlüsse über die Natur der  $\text{S}=\text{N}$ -

Doppelbindung des vierwertigen Schwefels mit der Koordinationszahl 2 zu erhalten, führten wir auch die – unseres Wissens erste – Röntgenstrukturanalyse einer isoelektronischen Verbindung des Typs  $\text{RN}=\text{S}=\text{O}$  aus. Das untersuchte *N*-Phenyl-*N'*-sulfinylhydrazin (1)<sup>[2]</sup> kristallisiert aus wasserfreiem



Ethanol in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\alpha$  mit acht Molekülen in der Elementarzelle (2 Moleküle/asymm. Einheit). Gitterkonstanten:  $a = 10.505$ ,  $b = 15.751$ ,  $c = 8.459$  Å,  $\beta = 94.49^\circ$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.47$ ,  $d_{\text{exp}} = 1.45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Auf einem automatischen Ein-Kristalldiffraktometer wurden mit  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Strahlung 2642 unabhängige Reflexe (5-Wert-Messung,  $0/20$ -Abtastung) vermessen; 300 Reflexe waren unbeobachtet ( $I \leq 2 \sigma_I$ ). Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (H-Atome mit isotropen, alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturparametern) konvergierte beim R-Wert 4.2 % (beobachtete Reflexe). Alle Wasserstoffatome wurden bei  $R = 8.5\%$  in einer Differenz-Fourier-Synthese aufgefunden.

(1) ist annähernd eben und bildet im kristallinen Zustand ein Dimer mit näherungsweise 2/m-Symmetrie: Die beiden Moleküle des Dimers (asymmetrische Einheit) sind über zwei ( $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{S}$ )-Wasserstoffsbrücken (2.13 Å) verknüpft. Außerdem enthält (1) eine innermolekulare Brücke des gleichen

[\*] Dr. habil. A. Gieren, Dipl.-Chem. B. Dederer  
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I  
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried