

Reaktionen von Acylchloriden/Triethylamin oder Keten mit Phosgeniuminiumsalzen^[1]

Von Heinz Günter Viehe, Brigitte Le Clef und Asher Elgavi^[*]

α -Chlor- β -(chlorcarbonyl)enamine (3) sind durch Addition von Phosgen an Inamine^[2] oder durch Kondensation von Phosgen mit monosubstituierten Acetamiden in Gegenwart von Basen^[3, 4] dargestellt worden.

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

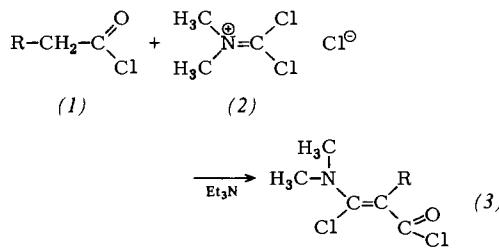


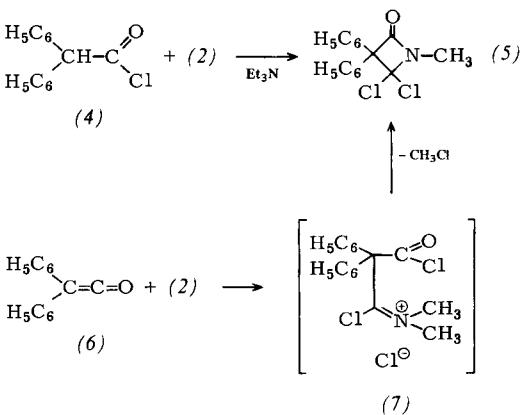
Tabelle 1. α -substituierte β -Chlor- β -(dimethylamino)acryloylchloride (3).

Verb.	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	IR [cm ⁻¹] (in CHCl ₃)	¹ H-NMR (δ -Werte) [a]
(3a)	C ₆ H ₅	70	Zers.	1700, 1555	3.18 (6 H, s), 7.32 (5 H, s)
(3b)	Cl	75	70–75/0.1	1685, 1550	3.17 (s)
(3c)	CH ₃	70	70–74/0.1	1715, 1555	2.20 (3 H, s), 3.10 (6 H, s)
(3d)	C ₂ H ₅	60	75–80/0.3	1710, 1550	1.14 (3 H, t), 2.60 (2 H, q), 3.08 (6 H, t)

[a] In 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^[6].

Geht man von Diphenylacetylchlorid (4) aus, so bildet sich das neuartige Dichlor- β -lactam (5) anstelle von (3). (5) entsteht ebenso gut aus Diphenylketen (6) und (2).



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

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^{[4, 7], (5)} und sein *N*-Ethyl-Analogon als erste Beispiele der reaktiven 4,4-Dichlor-azetidin-2-one sind präparativ interessant^[8].

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 Rühren und Rückfluß bis zum vollständigen Verbrauch von (2) erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird (5) aus Cyclohexan umkristallisiert [farblose Nadeln vom Fp = 152–153°C, Ausbeute 72 %, IR (CHCl_3): 1775 cm^{-1} (C=O); NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS} = 0$): $\delta = 3$ (3H, s), 7.1–7.75 (10H, m)]. – Das *N*-Ethyl-Analogon von (5) wird entsprechend erhalten [$\text{F} = 138\text{--}139^\circ\text{C}$. Ausbeute 73 %, IR (CHCl_3): 1775 cm^{-1} ; NMR ($\text{CDCl}_3/\text{TMS} = 0$): $\delta = 1.4$ (3H, t), 3.45 (2H, q), 7.1–7.7 (10H, m)].

Eingegangen am 20. Januar 1977 [Z 653 b]

- [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. Marchand-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. Dreidinger*, Helv. Chim. Acta 53, 120 (1970); *W. T. Brady, G. A. Scherbul*, 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 Meersche*, noch unveröffentlicht.

Halogenonitrosylmolybdate – einfache, monomere Mo^{II}-Komplexe

Von Sabyasachi Sarkar und Achim Müller^[*]

Über Komplexe des zweiwertigen Molybdäns weiß man noch wenig^[1]. Es wird angenommen, daß zur Stabilisierung des Mo^{II}-d⁴-Systems mehrere starke π -Aczeptoren als Liganden notwendig sind (wie z. B. in $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{diars})\text{I}_2]$ oder $[\text{Mo}(\text{diars})_2\text{Cl}_2]$ ^[1, 2]. Klassische einkernige Koordinationsverbindungen mit einfachen Liganden (wie bei Cr^{II}) sind bisher nicht bekannt^[3]. 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. 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)

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

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