

Tabelle 1. NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) von (1a)–(1c) und (4) in  $\text{CDCl}_3$ .

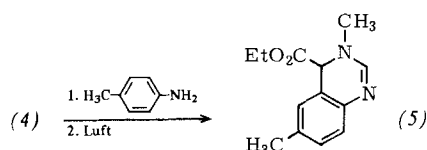
$^1\text{H-NMR}$	$\text{OCH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{NCH}_3$	$\text{NCH}_2\text{Cl}$	$\text{NCHCl}$	$\text{N}^{\oplus} \text{CCl}$	$\text{COO}$	$^1J(\text{NCH}_3) [\text{Hz}]$
(1a) [a]	4.45	1.25	2.98					
(1b) [b]	4.5	1.4	3.76					
(1c) [c]	4.51	1.47	4.05					
(4)	4.28	1.32	2.77	5.21	5.68			
$^{13}\text{C-NMR}$								
(1c)	66.7	13.3	49.6			160.9	154.2	146.7
(4)	62.5	13.9	38.4	72.9	79.9		165	138.4

[a] Bei  $-20^\circ\text{C}$ . [b] In  $\text{CD}_3\text{CN}$ . [c] Ist bei der Bildung von (1c) weniger als 1 Äquivalent  $\text{HCl}$  anwesend, beobachtet man mittlere Werte für  $\delta(\text{NCH}_3)$ , d. h. es findet ein schneller Austausch  $(1a) \rightleftharpoons (1c)$  statt.

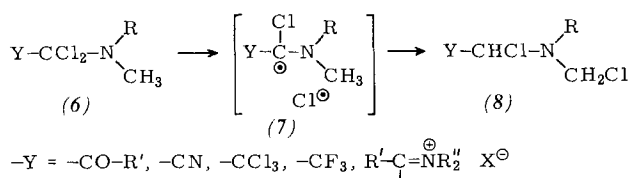
stituiert sind<sup>[1]</sup>. Aus Interesse an den Auswirkungen geminaler capto-dativer Substitution<sup>[2]</sup> haben wir jetzt die Titelverbindung (1) synthetisiert; sie ist ein Beispiel für ein Amidchlorid mit elektronenanziehendem Substituenten. Wie andere Amidchloride kann (1) aus dem entsprechenden Thiooxamat (2) und Phosgen oder  $\text{PCl}_5$  erhalten werden.

Je nach An- oder Abwesenheit von Komplexbildnern wie  $\text{PCl}_5$  oder sogar  $\text{HCl}$  hat (1) ionische [(1b), (1c)] oder kovalente Struktur [(1a)] (NMR-Spektren siehe Tabelle 1). Die glatte Hydrolyse von (1) zum Oxamat (3) ist ein chemischer Strukturbeweis.

Die interessanteste Reaktion von (1a) ist seine Isomerisierung zum Glyoxalsäureesterderivat (4), die bei Raumtemperatur in 1 h abläuft. (4) wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1); mit *p*-Toluidin reagiert dieses 1,3-Biselektrophil zum Chinazolinderivat (5).



Intramolekulare  $\text{Cl}_2\text{H}$ -Komproportionierungen wie (1a)  $\rightarrow$  (4) sind für capto-dativ substituierte Verbindungen offenbar verallgemeinerungsfähig. So isomerisieren Amidchloride (6) mit elektronenanziehenden Substituenten zu Produkten vom Typ (8)<sup>[3]</sup>.



Diese Komproportionierung entspricht formal einer 1,3-Hydridverschiebung. Da sich jedoch das Hexachlorophosphat (1b) nicht und das schwach komplexierte Salz (1c) viel langsamer (einige Tage) als (1a) umlagert, scheidet diese Möglichkeit aus. Eine konzertierte oder ionische Reaktion kann zwar nicht ausgeschlossen werden, doch ist eine Umsetzung unter Homolyse der  $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung am wahrscheinlichsten. Diese Reaktion wird durch die capto-dative Substitution des vermuteten intermediären Radikals [Typ (7)] begünstigt<sup>[6]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (1b): 0.8 g (5 mmol) (2)<sup>[4]</sup> werden unter Rühren zu einer Suspension von 2.08 g (10 mmol)  $\text{PCl}_5$  in 15 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die resultierende klare Lö-

sung wird 30 min gerührt und danach eingedampft. Nach Waschen mit Ether verbleiben 3.95 g (98%) (1b). Hydrolyse mit wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung führt in 68% Ausbeute zum bekannten Oxamat (3)<sup>[5]</sup>.

Komproportionierung (1a)  $\rightarrow$  (4): Durch eine Lösung von 1.61 g (10 mmol) (2) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $0^\circ\text{C}$   $\text{COCl}_2$  in 2- bis 4fachem Überschuß geleitet. Nach ca. 1 h bei Raumtemperatur sind die Chlorierung zu (1a) und dessen Isomerisierung zu (4) beendet. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.64 g (82%) (4) als stark hygroskopisches, etherlösliches Öl.

Reaktion (4)  $\rightarrow$  (5): 3.21 g (30 mmol) *p*-Toluidin und 2 g (10 mmol) (4) in 75 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 2 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Hydrochlorids wird das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit Benzol/Ether (1:1) gewaschen, getrocknet und ca. 12 h der Luft ausgesetzt. Das resultierende Hydrochlorid von (5) wird aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisiert; Ausbeute 0.85 g (37%),  $\text{Fp} = 219^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (3 H, t), 2.32 (3 H, s), 3.33 (3 H, s), 4.19 (2 H, q), 5.76 (1 H, s), 7.17 (1 H, s), 7.24 (2 H, s), 8.78 (1 H, s).

Eingegangen am 21. Mai 1979 [Z 254a]

- [1] H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry, in Advances in Organic Chemistry, Vol. 9/1 und 9/2. Wiley-Interscience, New York 1976 bzw. 1979.
- [2] a) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 90, 741 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 691 (1978); b) L. Stella, P. Tordo, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, A. Munoz, J. Phys. Chem., im Druck.
- [3] F. Huys, M. Rover, Teil der Dissertationen, Université Louvain-la-Neuve 1979; Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 8 (1979). Thiaanalogue Verbindungen: J. C. Pommelet, C. Nyns, F. L. Lahousse, R. Merényi, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.
- [4] W. Walter, K.-D. Bode, Justus Liebigs Ann. Chem. 660, 74 (1962).
- [5] H. M. Atkinson, J. Chem. Soc. 105, 1290 (1914).
- [6] Anmerkung bei der Korrektur (23. Juli 1979): Über Cyclisierungsreaktionen mit (1b),  $\text{FSO}_3^-$  statt  $\text{PCl}_5$ , berichten D. Bartholomer, I. T. Kay, Tetrahedron Lett., im Druck.

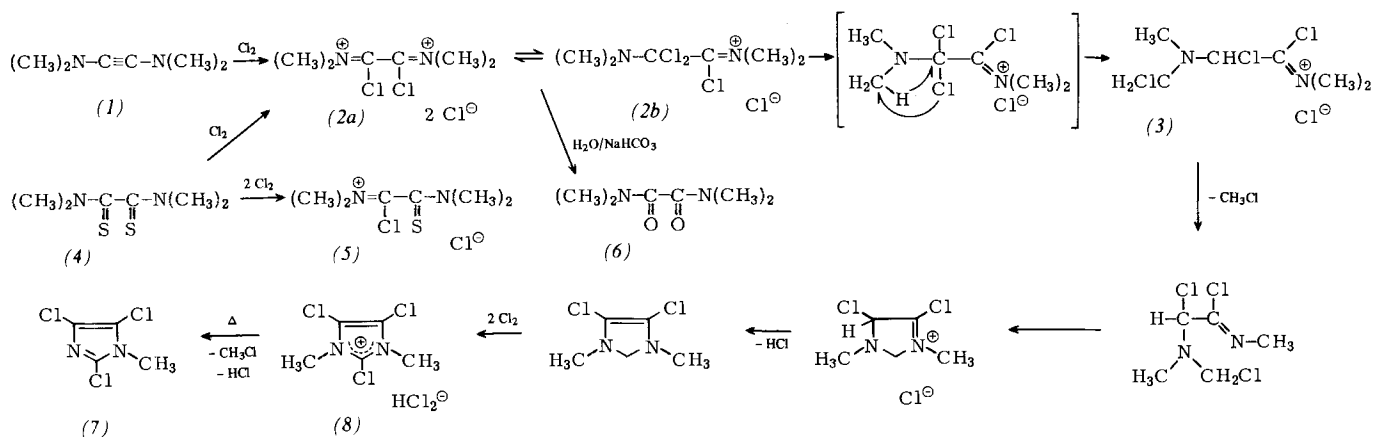
#### Intramolekulare $\text{Cl}_2\text{H}$ -Komproportionierung eines Oxamidchlorids; ein Weg zu Imidazolderivaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Zdenek Janousek, Fabienne Huys, Loïc René, Michèle Masquelier, Lucien Stella, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

Durch capto-dative Substitution lassen sich Radikale stabilisieren<sup>[1,2]</sup>; bei capto-dativ substituierten Verbindungen, in denen die zentrale Gruppe  $-\text{CCl}_2-$  mit einer Dimethylaminogruppe und einer elektronenanziehenden Gruppe ver-

[\*] Prof. Dr. H. G. Viehe, Dr. Z. Janousek, Lic. Chem. F. Huys, Dr. L. René, Lic. Chem. M. Masquelier, Dr. L. Stella, Dipl.-Ing. R. Merényi  
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain  
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[\*\*] Capto-dative Substitution. 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 650 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 8 (1979).

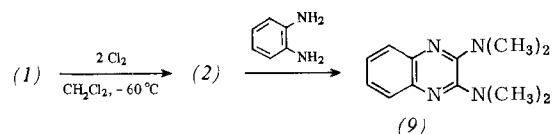


knüpft ist, wurde intramolekulare Cl,H-Komproportionierung beobachtet<sup>[3]</sup>. Verbindung (2), ein Amidchlorid der Oxalsäure, ist ein weiteres Substrat für diese Umlagerung. Wir konnten jetzt das sehr instabile (2) synthetisieren und abfangen, aber nicht isolieren, und Reaktionsfolgen aufklären, bei denen es intermediär auftritt.

Bei Versuchen zur Synthese von (2) durch erschöpfende Chlorierung von Tetramethyldithiooxamid (4) erhielten wir statt (2) das neue stabile Trichlorimidazoliumsalz (8). Schlüsselschritt dieser Reaktion ist die Komproportionierung (2)  $\rightarrow$  (3). Bei der Chlorierung von (4) im Molverhältnis 1:2 konnten wir zwar das „Halb-Amidchlorid“ (5) nachweisen, doch ließ sich die Reaktion nicht auf der Stufe von (2) abbrechen. Als chemischer Strukturbeweis für (8) mag die glatte Thermolyse zum bekannten Imidazolderivat (7) gelten (Fp = 76 °C; <sup>14</sup>: 75–76 °C). Diese neue Synthese ähnelt der Wallach-Reaktion, die für die Synthese von Chlorimidazolen herangezogen worden ist<sup>[5]</sup>.

Die Bildung von (7) und höher chlorierten Produkten bei der Chlorierung von Dimethylaminoacetonitril ist bekannt<sup>[4]</sup>. Auch diese Reaktion kann durch intramolekulare Cl,H-Komproportionierung erklärt werden.

Die Synthese des Oxamidchlorids (2) gelang uns schließlich durch Chlorierung des hochreaktiven Bis(dimethylamino)acetylen (1) bei –60 °C in stark verdünnter CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung. Unter diesen Bedingungen fällt (2) aus, läßt sich aber wegen seiner Instabilität nicht isolieren. Die Struktur von (2) wurde durch Hydrolyse zu Tetramethyloxamid (6) sowie Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin zum bekannten Chinoxalinderivat (9) bewiesen (Fp = 66–67 °C).



#### Arbeitsvorschrift

Synthese von (8) aus (4): Ein kräftiger Chlorstrom wird in eine Lösung von 1.76 g (10 mmol) (4) in 30 ml wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so eingeleitet, daß die Lösung unter Rückfluß siedet. Nach ca. 30 min wird der Niederschlag gesammelt und mit Benzol gewaschen, das zur Entfernung des überschüssigen Chlors etwas Styrol enthält. Ausbeute 2.26 g (96%); Fp = 186 °C (Acetonitril); <sup>1</sup>H-NMR (SOCl<sub>2</sub>): δ = 3.85; IR (KBr): 1580, 1510, 1390, 1330, 1155, 1070, 840 cm<sup>-1</sup>.

Synthese von (2): 2.8 g (40 mmol) Chlor in 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei –78 °C in einen 1l-Kolben gegeben, der mit Trockeneiskühler und Tropftrichter versehen ist. Nach Eintropfen von 1.12 g (10 mmol) (1) in 250 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren bei –78 °C fällt (2) aus; von wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wird es zu (6) (63% Ausbeute) hydrolysiert.

Eingegangen am 21. Mai 1979 [Z 254b]

- [1] L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 90, 741 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 691 (1978).
- [2] L. Stella, P. Tordo, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, A. Munoz, J. Phys. Chem., im Druck.
- [3] F. Huys, Teil der Dissertation, Université Louvain-la-Neuve 1979.
- [4] Fr. Pat. 1584390 (1969), Bayer; Chem. Abstr. 74, 3625 w (1971).
- [5] K. Shimada, J. Kurijama, T. Kanazawa, M. Satoh, S. Toyoshima, Yakugaku Zasshi 91, 221 (1971).

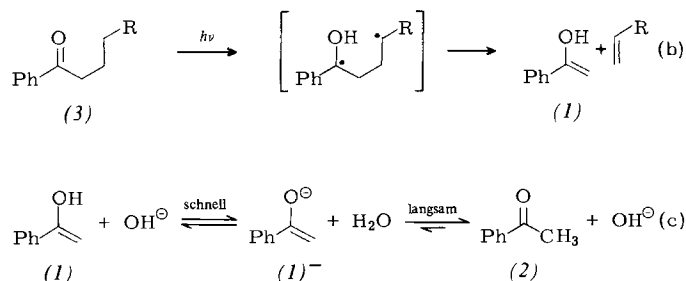
### Die Acidität des Enols von Acetophenon in wäßriger Lösung<sup>[\*\*]</sup>

Von Pavel Haspra, Alfred Sutter und Jakob Wirz<sup>[\*]</sup>

Thermodynamisch instabile Enole sind als reaktive Zwischenstufen von Bedeutung und treten oft als Primärprodukte photochemischer Reaktionen auf. Die Bildung von Enolen bei der Norrish-Typ-II-Spaltung von Ketonen in Lösung wurde von Henne und Fischer<sup>[1]</sup> direkt nachgewiesen. Die Umwandlung der Enole in die stabileren Ketone erfordert eine Kohlenstoff-Protonierung und verläuft wesentlich langsamer als die Einstellung des Säure-Base-Gleichgewichts Enol-Enolat. Daraus ergibt sich die naheliegende, aber bisher nicht genutzte Möglichkeit, die Acidität von Enolen durch Blitzlichtspektroskopie direkt zu bestimmen. Zusammen mit den aus thermochemischen<sup>[2a]</sup> oder kinetischen<sup>[2b]</sup> Daten zugänglichen Enolisierungskonstanten  $K_e = [\text{Enol}]/[\text{Keton}]$  können nach Gl. (a) auch die α-CH-Aciditätskonstanten  $K_a$  der entsprechenden Ketone in wäßriger Lösung berechnet werden.

$$pK_a(\text{Keton}) = pK_a(\text{Enol}) + pK_e \quad (a)$$

Novak und Loudon<sup>[3a]</sup> haben  $pK_a$  von Acetophenon-Enol (1) in wäßriger Lösung mit einer aufwendigen, indirekten Methode zu  $11 \pm 1$  geschätzt und daraus  $pK_a$  von Acetophenon (2) zu  $15.8 \pm 1.0$  berechnet. Da dieser Wert beträchtlich vom Resultat einer früheren Messung (19.2<sup>[4]</sup>) abweicht und



[\*] Priv.-Doz. Dr. J. Wirz, Dipl.-Chem. P. Haspra, Dipl.-Chem. A. Sutter, Physikalisch-chemisches Institut der Universität Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.012.78 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.