

Tabelle 1. NMR-Daten (δ -Werte) von (1a)–(1c) und (4) in CDCl_3 .

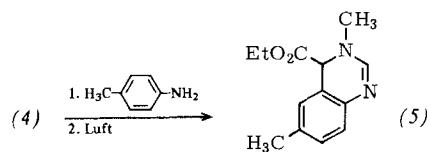
$^1\text{H-NMR}$	OCH ₂	CH ₃	NCH ₃	NCH ₂ Cl	NCHCl	$\overset{\oplus}{\text{N}}$	CCl	COO	$^1J(\text{NCH}_3)$ [Hz]
(1a) [a]	4.45	1.25	2.98						
(1b) [b]	4.5	1.4	3.76						
(1c) [c]	4.51	1.47	4.05						
(4)	4.28	1.32	2.77	5.21	5.68				
$^{13}\text{C-NMR}$									
(1c)	66.7	13.3	49.6				160.9	154.2	146.7
(4)	62.5	13.9	38.4	72.9	79.9		165	138.4	

[a] Bei ~20 °C. [b] In CD_3CN . [c] Ist bei der Bildung von (1c) weniger als 1 Äquivalent HCl anwesend, beobachtet man mittlere Werte für $\delta(\text{NCH}_3)$, d. h. es findet ein schneller Austausch (1a) ⇌ (1c) statt.

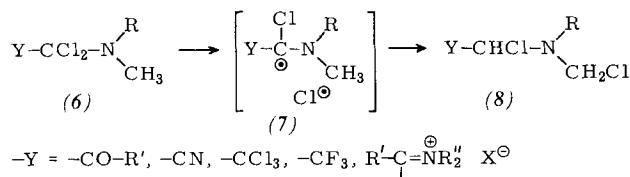
stituiert sind^[1]. Aus Interesse an den Auswirkungen geminaler capto-dativer Substitution^[2] haben wir jetzt die Titelverbindung (1) synthetisiert; sie ist ein Beispiel für ein Amidchlorid mit elektronenanziehendem Substituenten. Wie andere Amidchloride kann (1) aus dem entsprechenden Thiooxamat (2) und Phosgen oder Chlor oder PCl_5 erhalten werden.

Je nach An- oder Abwesenheit von Komplexbildnern wie PCl_5 oder sogar 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 Glyoxalsäureestererivat (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 Cl,H-Komproportionierungen wie (1a) → (4) sind für capto-dativ substituierte Verbindungen offenbar verallgemeinerungsfähig. So isomerisieren Amidchloride (6) mit elektronenanziehenden Substituenten zu Produkten vom Typ (8)^[3].



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 C–Cl-Bindung am wahrscheinlichsten. Diese Reaktion wird durch die capto-dative Substitution des vermuteten intermediären Radikals [Typ (7)] begünstigt^[6].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1b): 0.8 g (5 mmol) (2)^[4] werden unter Rühren zu einer Suspension von 2.08 g (10 mmol) PCl_5 in 15 ml wasserfreiem CH_2Cl_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 NaHCO_3 -Lösung führt in 68% Ausbeute zum bekannten Oxamat (3)^[5].

Komproportionierung (1a) → (4): Durch eine Lösung von 1.61 g (10 mmol) (2) in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei 0 °C COCl 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) → (5): 3.21 g (30 mmol) *p*-Toluidin und 2 g (10 mmol) (4) in 75 ml wasserfreiem CH_2Cl_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 CH_3CN umkristallisiert; Ausbeute 0.85 g (37%), $F_p = 219^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (in 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. 97, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 8 (1979). Thiaanaloge Verbindungen: J. C. Pommellet, C. Nyns, F. L. Lahousse, R. Merényi, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.

[4] W. Brügel, 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), FSO_3^\ominus statt PCl_5^\ominus , berichten D. Bartholomé, I. T. Kay, Tetrahedron Lett., im Druck.

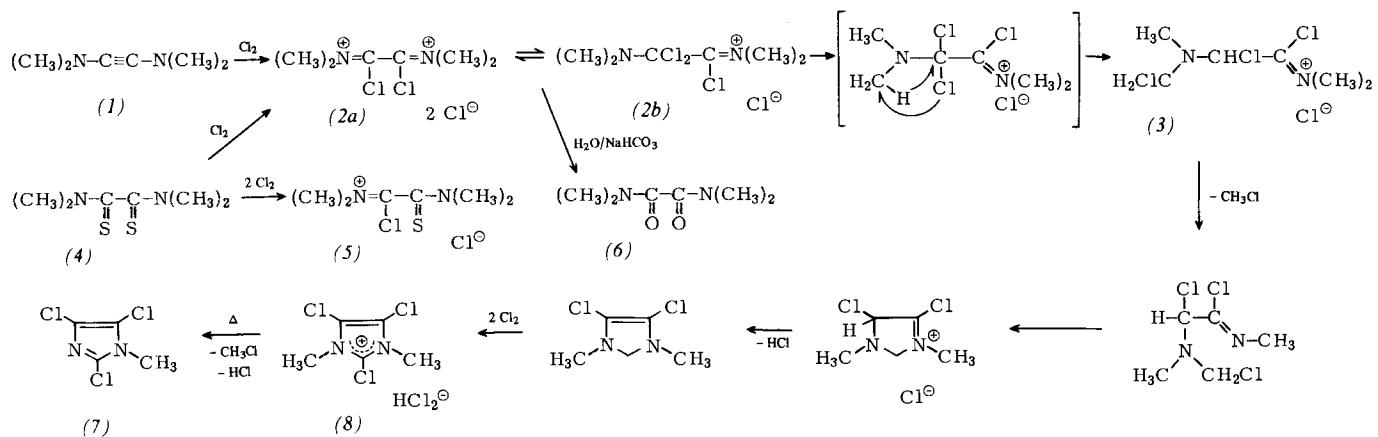
Intramolekulare Cl,H-Komproportionierung eines Oxamidchlorids; ein Weg zu Imidazolderivaten^[**]

Von Zdenek Janousek, Fabienne Huys, Loïc René, Michèle Masquelier, Lucien Stella, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe^[*]

Durch capto-dative Substitution lassen sich Radikale stabilisieren^[1,2]; bei capto-dativ substituierten Verbindungen, in denen die zentrale Gruppe 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).

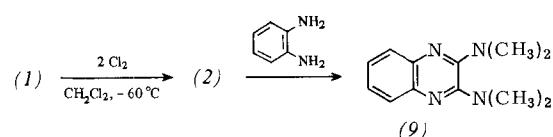


knüpft ist, wurde intramolekulare Cl,H-Komproportionierung beobachtet^[3]. Verbindung (2), ein Amidchlorid der Oxalsäure, ist ein weiteres Substrat für diese Umlagerung. Wir konnten jetzt das sehr instabile (2) synthetisieren und abfangen, aber nicht isolieren, und Reaktionsfolgen aufzuklären, bei denen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

Bei Versuchen zur Synthese von (2) durch erschöpfende Chlorierung von Tetramethyldithioxamid (4) erhielten wir statt (2) das neue stabile Trichlorimidazoliumsalz (8). Schlüsselschritt dieser Reaktion ist die Komproportionierung (2)–(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 ($F_p = 76^\circ\text{C}$; ^[4] 75–76 °C). Diese neue Synthese ähnelt der Wallach-Reaktion, die für die Synthese von Chlorimidazonen herangezogen worden ist^[5].

Die Bildung von (7) und höher chlorierten Produkten bei der Chlorierung von Dimethylaminoacetonitril ist bekannt^[4]. 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_2Cl_2 -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*-Phenyldiamin zum bekannten Chinoxalinderivat (9) bewiesen ($F_p = 66\text{--}67^\circ\text{C}$).



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_2Cl_2 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%); $F_p = 186^\circ\text{C}$ (Acetonitril); $^1\text{H-NMR}$ (SOCl_2): $\delta = 3.85$; IR (KBr): 1580, 1510, 1390, 1330, 1155, 1070, 840 cm^{-1} .

Synthese von (2): 2.8 g (40 mmol) Chlor in 250 ml CH_2Cl_2 werden bei -78°C in einen 1 l-Kolben gegeben, der mit Trockeneiskühler und Tropftrichter versehen ist. Nach Eintropfen von 1.12 g (10 mmol) (1) in 250 ml CH_2Cl_2 unter Röhren bei -78°C fällt (2) aus; von wässriger NaHCO_3 -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. 1 584 390 (1969), Bayer; Chem. Abstr. 74, 3625 w (1971).
- [5] K. Shimada, J. Kurijama, T. Kanazawa, M. Satoh, S. Toyoshima, Yakugaku Zasshi 91, 221 (1971).

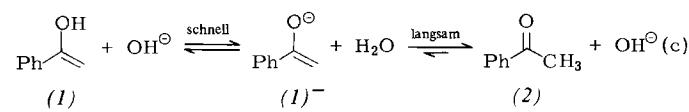
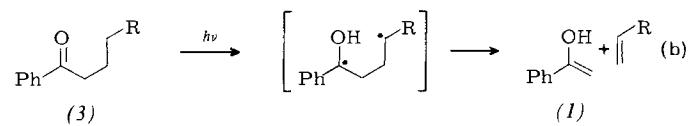
Die Acidität des Enols von Acetophenon in wässriger Lösung^[**]

Von Pavel Haspra, Alfred Sutter und Jakob Wirz^[†]

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^[11] 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^[2a] oder kinetischen^[2b] 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.

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

Novak und Loudon^[3a] haben pK_a von Acetophenon-Enol (1) in wässriger Lösung mit einer aufwendigen, indirekten Methode zu 11 ± 1 geschätzt und daraus pK_a von Acetophenon (2) zu 15.8 ± 1.0 berechnet. Da dieser Wert beträchtlich vom Resultat einer früheren Messung (19.2^[4]) 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.