

IVAR UGI, FRIEDRICH BECK und UWE FETZER¹⁾Solvolyse von Carbonsäurederivaten, II²⁾Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden³⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 13. Juni 1961)

Die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden zu Carbonsäureamiden verläuft nach einem zweistufigen Mechanismus über Nitrilium-chlorid-Ionenpaare, wobei die Hydrolyse-RG sowohl vom Ionisations-Gleichgewicht als auch dem nucleophilen Angriff des Wassers auf das Ionenpaar bestimmt wird. Substitution nach einem einfachen S_N1 -Mechanismus läßt sich in einigen Fällen bei Umsetzungen mit Ammoniak nachweisen ($k_{NH_3} = k_1$). Die Bedeutung der Nucleophilität des eintretenden Substituenten bei S_N1 -Reaktionen wird diskutiert.

Die Solvolyse von Carbonsäure-imidchloriden (I) ist unseres Wissens noch nicht mit Hilfe reaktionskinetischer Methoden untersucht worden, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Mehrzahl solcher Umsetzungen sehr rasch abläuft.

Die geringe Additionsbereitschaft der C=N-Doppelbindungen in Carbonsäure-imidchloriden steht einer Solvolyse nach einem S_N2 - oder einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (hinfort AE) entgegen. Da das relativ niedrige Energieniveau von Nitrilium-Ionen eine S_N1 -Solvolyse begünstigt, erscheint letztere für Carbonsäure-imidchloride von vornherein wahrscheinlich.

Vorversuche zeigten, daß die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden in wäßrigem Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.333$, d. h. 10.9 Vol-% Wasser bei -20°) nicht sauber der 1. Ordnung folgt.

Aus den $\log \frac{c_0}{c}$ -Zeit-Diagrammen der Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden unter Variation der Imidchlorid-Konzentration geht hervor, daß die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden in wäßrigem Aceton anfänglich der ersten Ordnung folgt, beim Fortschreiten der Reaktion aber von ihr abweicht, und zwar umso stärker, je konzentrierter die Imidchlorid-Lösung ist.

Dies ist vornehmlich auf eine *Hemmung der Hydrolyse durch Chlorid-Ion* zurückzuführen, wie aus Messungen mit Salzsäure-, Lithiumchlorid- und Perchlorsäure-Zusätzen hervorgeht (Abbild. 1, auf nächster Seite).

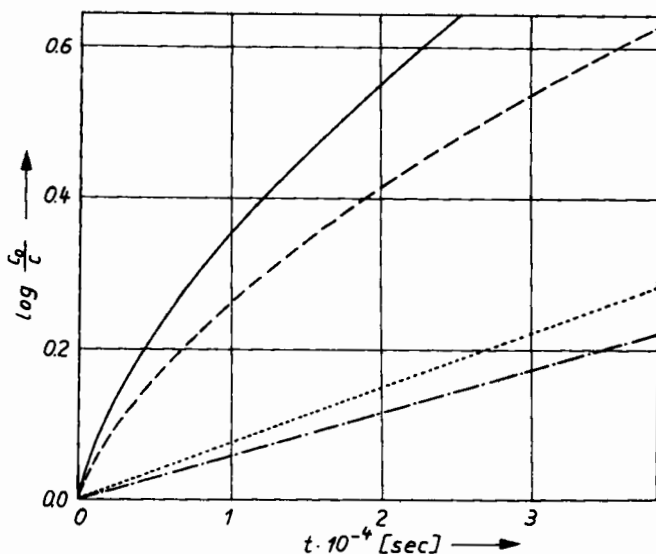
Für die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden nehmen wir einen S_N1 -Mechanismus gemäß nachfolgendem Schema an, der dem Solvolyse-Mechanismus von tert.-Alkylchloriden⁴⁾ sehr ähnlich ist.

1) Dissertat. Univ. München 1960.

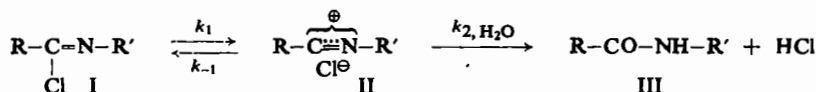
2) I. Mittel.: I. UGI und F. BECK, Chem. Ber. **94**, 1839 [1961].

3) Über einen Teil der hier beschriebenen Untersuchungen berichtete I. UGI am 12. 11. 1959 in Frankfurt anlässlich einer Sitzung des Dechema-Ausschusses für Reaktionskinetik.

4) L. C. BATEMAN, K. A. COOPER, E. D. HUGHES und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1940**, 925; C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, S. 308, G. Bell and Sons Ltd., London, 1953; s. a. C. G. SWAIN und A. MC. LACHLAN, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6095 [1960].



Abbild. 1. Hydrolyse von 0.01 *m* Benzoesäure-[4-nitro-phenylimidchlorid] in Aceton/Wasser ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0.333$) bei 0° ohne Zusätze (—) und in Gegenwart von 0.01 *m* Chlorwasserstoff (-----) bzw. 0.010 *m* Lithiumchlorid (·-·-·) oder 0.010 *m* Perchlorsäure (-·-·-)



Ein solcher Reaktionsablauf läßt sich durch Gl. (1)–(3) beschreiben (Hydrolyse: $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$).

$$\frac{dc_{\text{I}}}{dt} = -k_1 \cdot c_{\text{I}} + k_{-1} \cdot c_{\text{II}} \quad (1)$$

$$\frac{dc_{\text{II}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{I}}}{dt} - k_2 \cdot s \cdot c_{\text{II}} \cdot c_{\text{S}} \quad (2)$$

$$\frac{dc_{\text{III}}}{dt} = k_2 \cdot s \cdot c_{\text{II}} \cdot c_{\text{S}} \quad (3)$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ erfolgt die Solvolyse pseudomonomolekular mit

$$k_{\text{S},0} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot s}{k_{-1}} \quad (4)$$

falls $k_1, k_{-1} \gg k_2 \cdot s$; ist $k_1 < k_{-1}, k_2 \cdot s$, so gilt

$$k_{\text{S},0} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot s}{k_{-1} + k_2 \cdot s} \quad (5)$$

Die Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden folgt sehr wahrscheinlich (5); allerdings lassen sich die kinetischen Ergebnisse auch durch (4) deuten. Für Umsetzungen von Carbonsäure-imidchloriden mit besonders reaktiven nucleophilen Partnern (s. u.)

ist hingegen $k_{2,S} \gg k_1, k_{-1}$ und die Reaktion folgt der ersten Ordnung mit $k_{2,S} = k_1$ (6) (S_N1 -Grenzfall⁵⁾).

Tab. 1. Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden (10^{-3} – 10^{-4} Mol/l) in Wasser/Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.333$)

Imidchlorid	t°	$k_{H_2O,0} \cdot 10^4$ (sec ⁻¹)
<i>Einfache aliphatische Carbonsäure-imidchloride</i>		
1. $CH_3-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-50	8800
2. $Cl_3C-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-20	0.000003 ⁶⁾
	+30	0.0014
	+40	0.0039
3. $C_2H_5-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-50	8000
4. $(CH_3)_2CH-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-50	6300
5. $(CH_3)_3C-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-50	3200
<i>α-Keto-carbonsäure-alkylimidchloride</i>		
6. $CH_3-CO-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	-20	0.405
7. $CH_3-CO-C(Cl)=N-n-C_4H_9$	-20	0.15
8. $CH_3-CO-C(Cl)=N-C(CH_3)_3$	-20	115 ⁷⁾
9. $CH_3-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-20	4.67
10. $(CH_3)_2CH-CO-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	-20	0.330
11. $(CH_3)_2CH-CO-C(Cl)=N-n-C_4H_9$	-20	0.256
12. $(CH_3)_3C-CO-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	-20	5.76
13. $(CH_3)_3C-CO-C(Cl)=N-n-C_4H_9$	-20	3.74
<i>Alkylimidchloride aromatischer Carbonsäuren</i>		
14. $C_6H_5-C(Cl)=N-CH_3$	-20	255
15. $C_6H_5-C(Cl)=N-C_2H_5$	-20	287
16. $C_6H_5-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	-20	330
17. $C_6H_5-C(Cl)=N-n-C_4H_9$	-20	400
18. $C_6H_5-C(Cl)=N-C(CH_3)_3$	-20	550
19. $C_6H_5-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-20	420
20. $C_6H_5-C(Cl)=N-CH_2-C_6H_5$	-20	26
21. $4-NO_2 \cdot C_6H_4-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-20	28
22. $3,5-(NO_2)_2C_6H_3-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-20	1.1
<i>Arylimidchloride aromatischer Carbonsäuren</i>		
23. $C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	3.8
24. $C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_4 \cdot NO_2-(4)$	-20	0.18
25. $C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_4 \cdot OCH_3-(4)$	-20	25
26. $C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_3(CH_3)_2-(2,6)$	-20	9.6
27. $C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_3(NO_2)_2-(2,4)$	-20	0.000089 ⁶⁾
	+10	0.0085
	+20	0.020
	+30	0.060
28. $2-CH_3 \cdot C_6H_4-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	200
29. $4-NO_2 \cdot C_6H_4-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	0.460
30. $4-NO_2 \cdot C_6H_4-C(Cl)=N-C_6H_4 \cdot NO_2-(4)$	-20	0.00237 ⁶⁾
	0	0.032
	+20	0.280
	+30	0.720
31. $4-CH_3O \cdot C_6H_4-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	37
32. $2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	1100
<i>Cyanurchlorid</i>		
33. $C_3Cl_3N_3$	-20	0.017 ⁸⁾
	+20	1.90

Fußnoten 5,6,7,8) siehe nächste Seite.

Die gefundenen Zusammenhänge von Hydrolyse-*RG* und Konstitution von Carbonsäure-imidchloriden (Tab. 1) stehen in bestem Einklang mit dem geforderten Mechanismus. Elektronenspendende Gruppen erhöhen die Hydrolyse-*RG* — sei es durch induktiven oder durch mesomeren Effekt —, während elektronenanziehende Gruppen die *RG* herabsetzen. Sterische Faktoren wirken sich auf die *RG* fallweise verschieden aus (s. u.).

In der Reihe der Cyclohexylimid-chloride der Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure und Pivalinsäure (Tab. 1, 1 und 3–5) nimmt die Hydrolyse-*RG* mit steigender Größe des Alkylrestes geringfügig ab. Dies ist wohl in erster Linie auf eine Kompensation der *RG*-erhöhenden B- und F-Spannung⁹⁾ der Ausgangsverbindungen durch sterische Hinderung der Solvatation¹⁰⁾ des Ionenpaars (II) zurückzuführen.

Die Reaktionsträgheit von Trichloressigsäure-cyclohexylimidchlorid (Tab. 1, 2) ist eine Folge des induktiven Effekts der Chloratome. Die niedrige Hydrolyse-*RG* und ebenso die Reaktionsträgheit auch Aminen gegenüber (vgl. Tab. 2) weisen auf die entscheidende Rolle des Ionisierungsschrittes und zeigen, daß selbst im Trichloressigsäure-Derivat keinerlei Tendenz zur AE-Hydrolyse besteht.

Die Tatsache, daß 2-Chlor- Δ^1 -pyrrolin sich aus wäßrigem Aceton umkristallisieren läßt und selbst gegen Kaliumhydroxyd recht stabil ist^{11, 12)}, demonstriert die extrem geringe S_N2 - bzw. AE-Reaktionsbereitschaft von Carbonsäure-imidchloriden. Umsetzungen nach S_N1 sind hier aus Ringspannungsgründen unmöglich.

Wegen des induktiven Effekts der Acylgruppe hydrolysieren α -Keto-carbonsäure-imidchloride^{13, 14)} (Tab. 1, 6–13) ziemlich langsam. Die relativ hohe Hydrolyse-*RG* von Brenztraubensäure-tert.-butylimidchlorid wie auch die teilweise Fragmentierung des intermediär gebildeten Nitrilium-Ions sind als Folgen der B-Spannung anzusehen.

Die Alkylimidchloride aromatischer Carbonsäuren (Tab. 1, 14–22) reagieren mit Wasser langsamer als analoge Derivate aliphatischer Carbonsäuren. Eine weitere Abnahme der Hydrolyse-*RG* wird beim Übergang zu Aryl-imidchloriden aromatischer Carbonsäuren (Tab. 1, 23–32) beobachtet; hier wirken sich der elektronenanziehende induktive Effekt aromatischer Kerne und die Resonanzstabilisierung aus. Bei aromatischen Carbonsäure-imidchloriden, die in 2- bzw. 4-Stellung Substituenten ausgeprägter Resonanzfähigkeit wie Nitro- oder Methoxyl-Gruppen tragen (Tab. 1, 21, 24, 25, 27, 29–31) zeigt sich der Einfluß mesomerer Effekte besonders deutlich. Die reak-

5) S. WINSTEIN, E. GRUNWALD und H. W. JONES, J. Amer. chem. Soc. 73, 2700 [1951].

6) Extrapolierter Wert.

7) Die Hydrolyse verläuft zu ca. 95% unter Bildung von Brenztraubensäure-tert.-butylamid, zu 5% erfolgt Fragmentierung zu Essigsäure, Cyanwasserstoff und tert.-Butylchlorid (evtl. ursprünglich Isobutylene und Chlorwasserstoff).

8) *RG* der 1. Hydrolyse-Stufe. Die *RG* der 2. und 3. Stufe beträgt rund ein Drittel der *RG* der 1. Stufe.

9) H. C. BROWN, Science [New York] 103, 385 [1946]; H. C. BROWN und R. S. FLETCHER, J. Amer. chem. Soc. 71, 1845 [1949].

10) S. a. G. S. HAMMOND und D. H. HOGLE, J. Amer. chem. Soc. 77, 338 [1955].

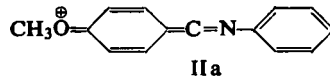
11) J. TAFEL und O. WASSMUTH, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2841 [1907].

12) Herrn V. MEUER danken wir für diesen Hinweis.

13) Vgl. J. U. NEF, Liebigs Ann. Chem. 270, 267 [1882]; 280, 291 [1894]; 287, 265 [1895].

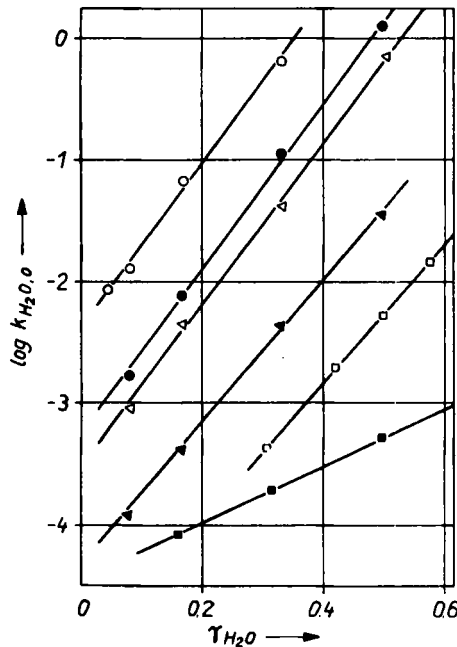
14) I. UGI und U. FETZER, Chem. Ber. 94, 1116 [1961].

tionsbeschleunigende Wirkung der Methoxygruppe in Tab. 1, 31 beruht auf zusätzlicher Stabilisierung des Nitrilium-Ions durch die Grenzstruktur IIa.



Der Einfluß der Methylsubstituenten im Mesitylen-carbonsäure-phenyl-imidchlorid (Tab. 1, 32) kann analog gedeutet werden wie die rasche Hydrolyse von Mesitoylchlorid²⁾.

Die Hydrolyse von Cyanurchlorid erfolgt sicherlich als nucleophile aromatische Substitution mit additivem Chemismus¹⁵⁾ und wird durch Chlorid-Ion nicht gehemmt. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Hydrolyse-RG von Cyanurchlorid ist relativ gering (vgl. Abbild. 2).



Abbild. 2. Hydrolyse-RG in Abhängigkeit vom Wassergehalt von Wasser/Aceton-Gemischen

- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- ▽—▽— $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{c}-\text{C}_6\text{H}_{11}$
- $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$
- ▼—▼— $4\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{Cl})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$; hier wurde $\log k_{0,\text{H}_2\text{O}} + 2$ gegen $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ aufgetragen
- Cyanurchlorid

¹⁵⁾ J. F. BUNNETT und R. E. ZÄHLER, Chem. Reviews 49, 273 [1951]; Sammelref.: J. SAUER und R. HUISGEN, Angew. Chem. 72, 294 [1960].

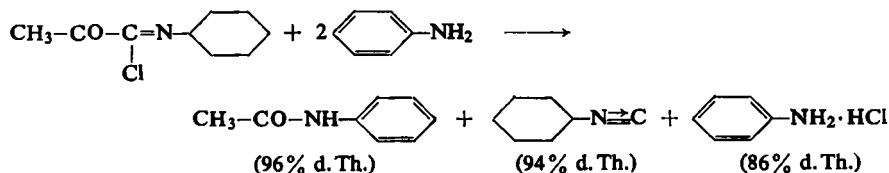
Die Hydrolyse- RG von Carbonsäure-imidchloriden hängt sehr stark von der Zusammensetzung des Aceton/Wasser-Gemisches ab; der Lösungsmiteleinfluß ist in allen untersuchten Fällen, auch in quantitativer Hinsicht, bemerkenswert gleichartig (Abbild. 2, vgl. Abbild. 1 in l. c. 2¹).

In den meisten Fällen beschleunigt der Zusatz von Aminen (Ammoniak, n-Butylamin, Piperidin, Triäthylamin und Pyridin) zur wäßrig-acetonischen Lösung von Carbonsäure-imidchloriden die Freisetzung von Chlorid-Ion²⁾ (Tab. 2). Gleichzeitig wird beobachtet, daß eine starke Erhöhung der RG mit einer Verringerung der Abweichungen vom pseudomonomolekularen Verlauf (vgl. Abbild. 1) gekoppelt ist. Dies läßt sich durch einen nucleophilen Angriff des Amins auf das intermediär gebildete Nitrilium-chlorid-Ionenpaar deuten. Die bei Umsetzungen mit Aminen erreichbare obere Grenze der pseudomonomolekularen RG -Konstante beträgt $k_{\text{Amin}} = k_1$ (vgl. Gl. (1)–(3) und (6)), d. h. bei Zusatz einer ausreichenden Konzentration eines genügend reaktiven Amins ist die Ionisierungsstufe ausschließlich RG -bestimmend ($S_{\text{N}}1$ -Grenzfall).

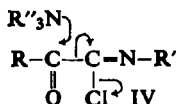
Trichloressigsäure-cyclohexylimidchlorid solvolysiert bereits in wäßrigem Aceton mit der Grenz- RG ($k_{\text{H}_2\text{O}} = k_1$), die auch noch im Falle der Umsetzung von Benzoesäure- und *p*-Nitro-benzoesäure-phenylimidchlorid nachgewiesen werden kann ($k_{\text{NH}_3} = k_1$).

Diese Ergebnisse illustrieren besonders deutlich die wichtige Rolle der Nucleophilität des Reaktionspartners im $S_{\text{N}}1$ -Grenzfall.

Primäre und sekundäre Amine reagieren mit α -Keto-carbonsäure-imidchloriden äußerst rasch unter Bildung von Carbonsäure-amiden und Isonitrilen (vgl. l. c. 13¹). Beispielsweise werden so aus Brenztraubensäure-cyclohexylimidchlorid und überschüssigem Anilin Acetanilid, Cyclohexylisocyanid und Anilin-hydrochlorid erhalten. Auch tert.-Amine reagieren mit α -Keto-carbonsäure-imidchloriden. Es entstehen



Isonitrile und vermutlich Polymerisationsprodukte von Ketenen. Der Angriff des Amins auf das α -Keto-carbonsäure-imidchlorid erfolgt wahrscheinlich gemäß IV.



Tab. 3 erläutert die Zusammenhänge von Reaktivität und Konstitution bei Umsetzungen zwischen Aminen und α -Keto-carbonsäure-imidchloriden.

Der DEHEMA, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und den FARBENFABRIKEN BAYER AG danken wir für die Förderung der Untersuchungen.

Tab. 2. Umsetzungen von Carbonsäure-imidchloriden (ca. 40 mMol/l) mit zehnfachem Amin-Überschuß in Wasser/Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.333$)

Imidchlorid	t°	$k_{H_2O} \cdot 10^4$ (sec^{-1})	Ammoniak	n-Butylamin	Piperidin	Triäthylamin	Pyridin
$(CH_3)_2CH-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-50	6300	> 50000	> 50000	> 50000	ca. 50000	> 50000
$Cl_3C-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	+40	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
$C_6H_5-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	-20	420	> 50000	> 50000	> 50000	35000	> 50000
$C_6H_5-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	3.8	490	285	450	86	140
$4-NO_2-C_6H_4-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	0.46	(500) ¹⁶⁾	2.4	3.6	2.3	3.2
$2.4.6-(CH_3)_3C_6H_2-C(Cl)=N-C_6H_5$	-20	1100	5.1 (4.9) ¹⁶⁾	> 50000	> 50000	6400	> 50000

Tab. 3. Umsetzungen von α -Keto-carbonsäure-imidchloriden mit Aminen (k_{Amin} sind die *RG*-Konstanten der pseudomonomolekularen Freisetzung von Chlorid-Ion in 0,066 *m* Lösung in Wasser/Aceton ($\gamma_{H_2O} = 0.333$) bei -20° in Gegenwart eines zehnfachen Amin-Überschusses. Die Isonitril-Ausbeuten beziehen sich auf Umsetzungen in Chloroform bei 0°

Imidchlorid	Amin	Isonitril (% d.Th.)	$k_{Amin} \cdot 10^4$ (sec^{-1})
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH-NH_2$	99.4	2160
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-n-C_4H_9$	$(CH_3)_2CH-NH_2$	95.2	ca. 10000
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$n-C_3H_7-NH_2$	97.3	ca. 10000
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$(CH_3)_2CH-NH_2$	98.1	1650
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$(CH_3)_3C-NH_2$	97.7	10 ¹⁷⁾
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$C_6H_5 \cdot CH_2-NH_2$	99.0	ca. 10000
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)NH_2$		247
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$c-C_6H_{11}-NH_2$		462
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$(C_2H_5)_2NH$		15.4
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$C_3H_{10}NH$	100.1	2480
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$(C_2H_5)_3N$	89.8	7.62 ¹⁷⁾
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	C_3H_7N		4.12 ¹⁷⁾
$CH_3-CO-CO-C(Cl)=N-c-C_6H_{11}$	$C_3H_7N-C_2H_5$		4.3
$(CH_3)_2CH-CO-CO-C(Cl)=N-n-C_4H_9$	$(CH_3)_2CH-NH_2$	100.1	
$(CH_3)_2CH-CO-CO-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH-NH_2$	97.5	2.87
$C_6H_5-CO-CO-C(Cl)=N-CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CH-NH_2$		430

¹⁶⁾ Bei $C_{NH_3} = 0.80$ Mol/l. ¹⁷⁾ Die *RG* der konkurrierenden Hydrolyse liegt in der gleichen Größenordnung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Imidchloride aliphatischer Carbonsäuren (vgl. Tab. 4, Arbeitsvorschrift A): In die Lösung von 50 mMol eines *Carbonsäure-alkylamids* in 50 ccm absol. thiophenfreiem Benzol werden unter Eiskühlung 5.45 g (0.55 mMol) *Phosgen* eingeleitet. Nach 1stdg. Stehenlassen bei ca. 20° erhitzt man so lange auf dem Wasserbad, bis das farblose, schwerlösliche Zwischenprodukt völlig in Lösung gegangen ist. Man engt i. Vak. ein, reinigt das zurückbleibende, rohe Carbonsäure-imidchlorid durch Destillation i. Hochvakuum und füllt es unter trockenem Stickstoff in Ampullen ab.

α-Keto-carbonsäure-imidchloride: Vgl. I. c. 14).

Imidchloride aromatischer Carbonsäuren werden aus den entsprechenden Carbonsäureamiden durch Umsetzen mit Thionylchlorid (Arbeitsvorschrift B) oder Phosphorpentachlorid (Arbeitsvorschrift C) nach bzw. in Anlehnung an Literaturvorschriften¹⁸⁾ dargestellt und durch Destillation i. Vak. bzw. Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (40–80°) gereinigt (Tab. 4).

Reaktionskinetische Messungen wurden mit Hilfe eines selbstregistrierenden Leitfähigkeits-Meßgeräts ausgeführt, wie in vorangehender Mitteilung²⁾ beschrieben.

Inzwischen wurden am Meßgerät folgende Verbesserungen durchgeführt (vgl. Abbild. 5 in I. c. 2¹⁾): Der Röhrenvoltmeter Teil des Gerätes wurde entfernt; dafür wird nun die an der Kathode des Systems I der ECC 82 anstehende Wechselspannung im bisher ungenutzten System II verstärkt und nach Gleichrichtung einem Drehspulinstrument zugeführt. Die Anodenspannung für die ECC 82 entnimmt man dem Anschluß a des Netzteils.

Die Siebkette zwischen Gleichrichter und Spannungsschreiber-Eingang wurde um den Faktor 10 niederohmiger gemacht. Die Gegenspannung zur Nullpunktverschiebung wird getrennt erzeugt.

Tab. 5 enthält *RG*-Daten, die Abbild. 2 zugrundeliegen.

Hydrolyse von Brenztraubensäure-tert.-butylimidchlorid: 0.808 g (50 mMol) Brenztraubensäure-tert.-butylimidchlorid werden bei –40° in 8.5 g Aceton/Wasser ($\gamma_{H_2O} = 0.333$) eingetragen. Nach 70stdg. Stehenlassen im verschlossenen Gefäß bei ca. –20° wird das Reaktionsgemisch analysiert. In einem aliquoten Anteil wird Cyanid nach LIEBIG¹⁹⁾ bestimmt (gef. 4.7% d. Th.).

Der tert.-Butylchlorid- und Essigsäure-Gehalt wird an einem anderen Anteil gaschromatographisch (Perkin-Elmer-Fraktometer 116, Carbowax-Säule, 110°; gef.: beide der gesuchten Komponenten 4–5% d. Th.) ermittelt. Ein weiterer Teil der Lösung (7.0 g) wird mit 20 ccm Methylenchlorid versetzt, dreimal mit je 5 ccm gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand geht bei 48–50°/4 Torr über. Ausb. 0.478 g (89% d. Th.) *Brenztraubensäure-tert.-butylamid*. Charakteristische IR-Banden bei 1528, 1690, 1721 und 3380/cm.

$C_7H_{13}NO_2$ (143.2) Ber. N 9.78 Gef. N 9.38

Umsetzung von α-Keto-carbonsäure-imidchloriden mit Aminen

Ein 5-ccm-Meßkölbchen wird mit 3.5 mMol eines Amins und 3.00 ccm Chloroform beschickt. Unter Eiskühlung wird eine eingewogene Menge von ca. 1.3 mMol eines α-Keto-

¹⁸⁾ a) O. WALLACH und M. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 184, 75, 77, 79 [1877]; 214, 226 [1882]; b) H. v. PECHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 611 [1900]; c) H. LEY und E. HOLZWEISSIG, ebenda 36, 18 [1903]; f) J. v. BRAUN, Angew. Chem. 47, 611 [1934]; g) J. v. BRAUN und W. PINKERNELLE, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1218 [1934]; h) F. CRAMER und K. BAER, Chem. Ber. 93, 1233 [1960]. ♣

¹⁹⁾ J. v. LIEBIG, Ann. Chem. und Pharmac. 77, 102 [1851].

Tab. 4. Darstellung von Carbonsäure-imidchloriden

Lfd. Nr. vgl. Tab. 1	Arbeits- weise	Sdp. °C/Torr	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	IR-Banden (cm ⁻¹)	Cl		N	
						Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1.	A	45–46/0.04		68	921, 1705	22.21	22.08	8.77	9.06
2. 18h)	C	129–131/12		64	961, 1670, 1688	53.92	53.06	5.33	5.28
3.	A	43–44/0.02		66	919, 1708	20.41	20.33		
4.	A	40–41/0.001		67	940, 1710	18.89	19.05	7.46	7.55
5. 18a)	B	104–106/20		39		17.57	17.56		
14.	B	46–47/2		67		23.08	23.04		
15.	B	47–48/1		75		21.15	21.24		
16.	B	52–54/1		74		19.52	19.53		
17.	B	85–86/1		81		18.15	18.08		
18. 20)	B								
19.	B	110–112/1	66–67	86		15.99	16.20		
20.	B	128–130/1		84		15.43	15.29		
21.	B		40–42	46		13.29	13.35		
22.	C		86–87	66		11.37	11.14		
23. 18g)	B	175–176/12	39–41						
24.	C	175–176/1	118–120	93		13.60	13.55		
25.	B	198–200/20	61–63	88		14.43	14.35		
26.	B	153–156/1		89		14.54	14.55		
27.	C		122–124	59		11.60	11.24		
28.	B	141–144/1	40–41	82		15.43	15.14		
29.	C		137–138	88		13.60	13.47		
30.	C		132–134	90		11.62	11.49		
31.	B	183–185/3	73–76	91		14.45	14.59		
32.	B	164–165/1	60–62	79		13.75	13.57		

20) Benzoesäure-tert.-butylimidchlorid ist wegen extrem leicht erfolgendem Zerfall zu Benzonitril und tert.-Butylchlorid nicht rein darstellbar.

carbonsäure-imidchlorids zugegeben. Nach 1stdg. Stehenlassen bei 0° füllt man das Meßkölbchen mit Chloroform zur Marke auf und bestimmt das gebildete Isonitril IR-photometrisch (Perkin-Elmer IR-Spektrometer, Mod. 21, 0.061-mm-Küvette, Messung der Isonitril-Bande bei 2100–2140/cm, Vergleich mit Eichgemischen).

Tab. 5. Hydrolyse von Carbonsäure-imidchloriden in Aceton/Wasser
(vgl. Abbild. 2)

Lfd. Nr. vgl. Tab. 1	t°	$\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^4$ (sec^{-1})
4.	-50	0.048	83
		0.083	125
		0.167	640
		0.333	6300
10.	0	0.312	4.5
		0.418	19.7
		0.505	52.6
		0.577	156
19.	-20	0.083	8.7
		0.167	45
		0.333	420
		0.500	8140
29.	-20	0.083	0.0145
		0.167	0.043
		0.333	0.46
		0.500	3.1
32.	-20	0.083	16
		0.167	75
		0.333	1100
		0.500	11000
33. ⁸⁾	+20	0.167	0.645
		0.333	1.90
		0.500	5.20
		0.750	17.6