

Wolfgang Steglich, Herbert Tanner und Rudolf Hurnaus

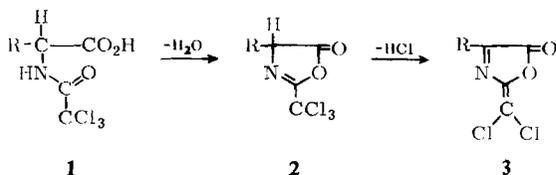
2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 19. Dezember 1966)

2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) (3) lassen sich aus *N*-Trichloracetyl-aminosäuren durch Behandeln mit wasserabspaltenden Mitteln in Gegenwart von Pyridin darstellen. Bei der Reaktion mit Nucleophilen unter sauren Bedingungen tritt Ringöffnung ein unter Bildung von α -substituierten *N*-Dichloracetyl-aminosäure- bzw. α -Ketosäure-Derivaten. So liefert die Umsetzung von 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) (3a) mit Äthylmercaptan in HBr/Eisessig 2-Dichloracetamino-2-äthylmercapto-essigsäure (10), die erneut zum 4-Äthylmercapto-2-chlormethylen-pseudooxazolone-(5) (14) cyclisiert werden kann. 10 läßt sich andererseits in den 2-Dichloracetamino-2-äthansulfon-essigsäure-methylester (12) verwandeln, der beim Erhitzen mit Methylat den Sulfonylrest gegen Methoxyl austauscht (13). Bei der Reaktion von 4-Phenyl-2-dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) (3i) mit Thiophenol in Gegenwart von Triäthylamin entsteht 4-Phenyl-2-[bis-phenylmercapto-methylen]-pseudooxazolone-(5) (15).

Die aus *N*-Trifluoracetyl-aminosäuren unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel entstehenden 2-Trifluormethyl-oxazolone-(5) sind unbeständig und lagern sich schon unter den Reaktionsbedingungen in die stabileren 2-Trifluormethyl-pseudooxazolone-(5)¹⁾ um. Bei der Dehydratisierung von *N*-Trichloracetyl-aminosäuren (1) haben wir nun einen grundlegenden Unterschied festgestellt. Die intermediär auftretenden 2-Trichlormethyl-oxazolone-(5) (2) erleiden keine Doppelbindungsverschiebung, sondern gehen unter HCl-Abspaltung in 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) (3) über.



Die 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) sind im Vergleich zu den 2-Alkyliden-pseudooxazolonen-(5)^{2,3)} recht stabil und zeigen im allgemeinen keine Tendenz, sich in die entsprechenden 2-Dichlormethyl-4-alkyliden-oxazolone-(5) (4) umzulagern⁴⁾.

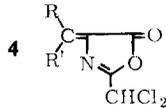
1) F. Weygand, W. Steglich, D. Mayer und W. von Philipsborn, Chem. Ber. 97, 2023 (1964).

2) W. Steglich und R. Hurnaus, Tetrahedron Letters [London] 1966, 383.

3) Y. Iwakura, F. Toda und Y. Torii, Tetrahedron Letters [London] 1966, 4427.

4) M. Bergmann und F. Stern, Liebigs Ann. Chem. 448, 20 (1920).

Eine Ausnahme bildet das *N*-Trichloracetyl-phenylalanin, bei dessen Cyclisierung schon *Sheehan* und *Duggins*⁵⁾ die Bildung von 2-Dichlormethyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) (**4**, R = C₆H₅, R' = H) beobachteten.



A. Darstellung und Eigenschaften der 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) (3)

Zur Darstellung der 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) werden *N*-Trichloracetyl-aminosäuren mit POCl₃ oder Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von Pyridin in Methylenechlorid umgesetzt. Die Methode liefert meist gute Ausbeuten, versagt jedoch bei Aminosäuren, die in β -Stellung einen aromatischen Rest enthalten. Hier entstehen überwiegend tiefblaue bis violette Farbstoffe, die bei anderen Aminosäuren nur gelegentlich als Nebenprodukte auftreten. So kann bei der Cyclisierung des *N*-Trichloracetyl-phenylalanins das aus dem Pseudooxazolone gebildete 2-Dichlormethyl-4-benzyliden-oxazolone-(5) nur in Spuren isoliert werden.

Die für die Synthesen benötigten *N*-Trichloracetyl-aminosäuren lassen sich vorteilhaft durch Umsetzung der Aminosäuren mit Trichloressigsäure-phenylester in wäßrig-alkalischer Lösung gewinnen. Ihre Eigenschaften und analytischen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt, die der 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) in Tab. 2.

Tab. 1. Dargestellte *N*-Trichloracetyl-aminosäuren 1

<i>N</i> -Trichloracetyl-	Ausb. %	Schmp.	Schmp. (Lit.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
-glycin (1a)	87	130–132°	131–132° ^{a)}		
-DL-alanin (1b)	79	160–162°	159° ^{a,b)}		
-DL- α -amino- buttersäure (1c)	69	140–142°		C ₆ H ₈ Cl ₃ NO ₃ (248.5)	Ber. 29.03 3.22 5.63 Gef. 29.21 3.26 5.53
-DL-norvalin (1d)	61	126–128°		C ₇ H ₁₀ Cl ₃ NO ₃ (262.5)	Ber. 32.06 3.84 5.34 Gef. 31.98 3.38 5.22
-DL-valin (1e)	69	92–95°	86–87° ^{c)}	C ₇ H ₁₀ Cl ₃ NO ₃ (262.5)	Ber. 32.06 3.84 5.34 Gef. 32.27 3.95 5.28
-DL-norleucin (1f)	45 (64) ^{d)}	121–123°	118–119° ^{b)}	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ NO ₃ (276.5)	Ber. 34.77 4.36 5.06 Gef. 34.82 4.37 4.94
-DL-leucin (1g)	42 (72) ^{d)}	137–139°	134.5° ^{a)}	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ NO ₃ (276.5)	Ber. 34.77 4.36 5.06 Gef. 33.05 4.47 4.95
-DL-isoleucin (1h)	79	123–125°	117° ^{b)}	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ NO ₃ (276.5)	Ber. 34.77 4.36 5.06 Gef. 34.85 4.52 5.12
-DL-phenylglycin (1i)	45	164–165°		C ₁₀ H ₈ Cl ₃ NO ₃ (296.6)	Ber. 40.50 2.72 4.72 Gef. 40.50 3.00 4.92
-DL-phenylalanin (1j)	74	128–129°	126–127° ^{a)} 127° ^{c)}		
-DL- <i>p</i> -chlor-phenylalanin (1k)	61	150–151°		C ₁₁ H ₉ Cl ₄ NO ₃ (345.6)	Ber. 38.32 2.61 4.06 Gef. 38.62 2.65 4.26
-DL-tryptophan (1l)	46 (78) ^{d)}	117–119°		C ₁₃ H ₁₀ Cl ₃ N ₂ O ₃ (348.5)	Ber. 44.81 2.91 8.04 Gef. 44.95 3.25 8.11
- <i>O</i> -benzyl-DL-serin (1m)	79	103–105°		C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ NO ₄ (340.5)	Ber. 42.35 3.54 4.11 Gef. 42.40 3.65 4.66

^{a)} *W. Lautsch* und *D. Heinicke*, Kolloid-Z. 154, 1 (1957).

^{b)} *E. Ronwin*, J. org. Chemistry 18, 127 (1953).

^{c)} *Th. Wieland*, *B. Heinke*, *K. Vogeler* und *H. Morimoto*, Liebigs Ann. Chem. 655, 189 (1962).

^{d)} Ausb. unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen Aminosäure.

⁵⁾ *J. C. Sheehan* und *W. E. Duggins*, J. Amer. chem. Soc. 72, 2475 (1950).

Das 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) (**3a**) und die Verbindungen mit niederen Alkylresten sind gut kristallisierende, Augen und Schleimhäute reizende Substanzen, die sich an der Luft bald zersetzen. Die höheren Homologen sind z. T. angenehm riechende Flüssigkeiten, z. T., wie die 4-Phenyl-Verbindung **3i**, bei Raumtemperatur längere Zeit haltbare Feststoffe.

Tab. 2. Dargestellte 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) **3**

-2-dichlormethylen-pseudooxazolone-(5)	Ausb. % Methode a)	Schmp. bzw. Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N		
4-unsubstituiert (3a)	70 (A)	Schmp. 61–63°	C ₄ HCl ₂ NO ₂ (166.0)	Ber. 28.94 Gef. 29.05	0.61 0.60	8.44 8.32
4-Methyl- (3b)	89 (A) 81 (B)	Schmp. 77–79°	C ₅ H ₃ Cl ₂ NO ₂ (180.0)	Ber. 33.39 Gef. 33.50	1.67 1.89	7.76 7.76
4-Äthyl- (3c)	86 (A) 81 (B)	Schmp. 80–81°	C ₆ H ₅ Cl ₂ NO ₂ (194.0)	Ber. 37.12 Gef. 37.22	2.59 2.39	7.72 7.21
4-Propyl- (3d)	85 (A)	Schmp. 37–39° Sdp. 82°/0.3	C ₇ H ₇ Cl ₂ NO ₂ (208.0)	Ber. 40.42 Gef. 40.40	3.37 3.38	6.73 6.81
4-Isopropyl- (3e)	86 (A)	Sdp. 122°/12	C ₇ H ₇ Cl ₂ NO ₂ (208.0)	Ber. 40.42 Gef. 40.50	3.37 3.12	6.73 6.73
4-Butyl- (3f)	82 (A)	Sdp. 99°/0.5	C ₈ H ₉ Cl ₂ NO ₂ (222.1)	Ber. 43.22 Gef. 43.31	4.08 4.04	6.32 6.27
4-Isobutyl- (3g)	81 (A)	Sdp. 92°/0.6	C ₈ H ₉ Cl ₂ NO ₂ (222.1)	Ber. 43.22 Gef. 43.31	4.08 4.20	6.32 6.43
DL-4-[1-Methyl-propyl]- (3h)	74 (A)	Sdp. 83°/0.3	C ₈ H ₉ Cl ₂ NO ₂ (222.1)	Ber. 43.22 Gef. 42.67	4.08 4.21	6.32 6.65
4-Phenyl- (3i)	81 (A)	Schmp. 112–113°	C ₁₀ H ₉ Cl ₂ NO ₂ (242.1)	Ber. 49.85 Gef. 49.57	2.08 2.22	5.81 5.75
4-Benzoyloxymethyl- (3m) ^{b)}	49 (A)	Schmp. 67–69°	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ NO ₃ (286.1)	Ber. 50.37 Gef. 50.56	3.18 3.34	4.90 4.90

a) (A) = POCl₃/Pyridin, (B) = DCCl/Pyridin.

b) Versuch von Herrn O. Elsner v. Gronow.

B. Spektren und Struktur der 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) **3**

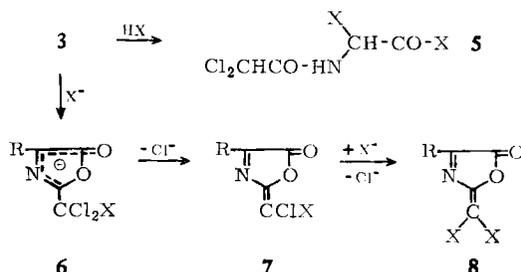
Die NMR-Signale der 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. NMR-Spektren von 2-Dichlormethylen-pseudooxazolonen-(5) **3**
Chemische Verschiebungen in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm), in eckigen Klammern Multiplizitäten, in runden Klammern Kopplungskonstanten in Hz. Alle Spektren wurden mit einem Varian A-60-Gerät aufgenommen, die von **3a**, **3b**, **3c** und **3m** in CCl₄, die übrigen in Substanz

Verbindung	Substituent in 4-Stellung	4-Substituent CH ₃ , CH ₂ , CH, H	weitere Protonen
3a	H—	7.77	
3b	CH ₃ —	2.39	
3c	CH ₃ CH ₂ —	2.72 [4] (7.2)	1.36 [3]
3e	(CH ₃) ₂ CH—	3.42 [7] (6.8)	1.39 [2]
3g	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ —	2.78 [2] (6.0)	1.06 [2] (6.3)
3h	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)—	2.84 [m] (6.8)	0.99 [3] (7.1) 1.35 [2] (6.8)
3m	C ₆ H ₅ CH ₂ —O—CH ₂ —	4.43 oder 4.62	

Aus Lage und Aufspaltung der Signale ergibt sich eindeutig die Pseudooxazolone-Struktur. Keine der genannten Verbindungen zeigt Signale im Vinylbereich, wie sie für die isomeren 2-Dichlormethyl-4-alkylyden-oxazolone-(5) (**4**) zu erwarten wären.

wart von Basen findet Addition an die exocyclische Doppelbindung statt unter Bildung des resonanzstabilisierten Anions **6**, das nach der Abspaltung von Chlorid ein neues Pseudooxazolone **7** ergibt. Wiederholt sich der Additions-Eliminierungs-Mechanismus, so entsteht das doppelt substituierte Pseudooxazolone **8**.



Eine ähnliche Reaktivität der exocyclischen Doppelbindung wurde von *Iwakura* und Mitarbb.⁸⁾ bei 2-Alkyliden-pseudooxazolonen-(5) festgestellt.

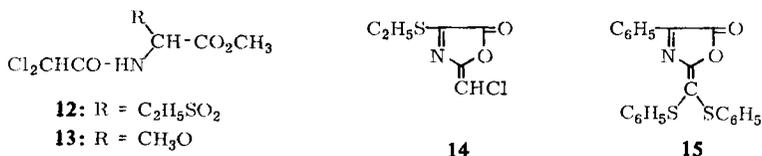
Die allgemeinen Reaktionsweisen sollen nun an einigen Beispielen erläutert werden.

Hydrolysiert man 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) mit verdünnten Säuren, so entstehen α -Ketosäuren, Dichloressigsäure und Ammoniumsalze. Bei der Hydrolyse mit Wasser konnte Dichloracetamid isoliert werden. Die Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig führt in guten Ausbeuten zu 2-Oxo-3-alkyl-1.2-dihydro-chinoxalinen. Bei **3a** fällt dabei zunächst ein Zwischenprodukt aus, das durch kurzes Kochen in Eisessig oder Erhitzen i. Vak. (85°/12 Torr) in 2-Oxo-1.2-dihydro-chinoxalin und Dichloracetamid zerlegt wird. Auf Grund von Bildungsweise, Elementaranalyse und IR-Spektrum kommt der Verbindung die Struktur **9** zu.



3a liefert bei der Reaktion mit Äthylmercaptan in HBr/Eisessig ein Gemisch von 2-Dichloracetamino-2-äthylmercapto-essigsäure (**10**) und ihrem Thioäthylester (**11**).

Nach Veresterung mit Diazomethan kann **10** mit H_2O_2 in Eisessig zum Sulfonester **12** oxydiert werden, der ähnlich wie die 2.2.2-Trifluor-1-äthansulfon-*N*-acyl-äthylamine⁹⁾ beim Erwärmen mit methanolischem Methylat den Sulfonylrest gegen Methoxyl austauscht. Die Methoxyverbindung **13** läßt sich auch durch saure Methanolyse von **3a** darstellen. Behandelt man **10** mit POCl_3 /Pyridin in Methylenechlorid, so entsteht in guter Ausbeute 4-Äthylmercapto-2-chlormethylen-pseudooxazolone-(5) (**14**), das nach dem NMR-Spektrum als Gemisch der beiden Stereoisomeren vorliegt.



8) Y. *Iwakura*, F. *Toda*, Y. *Torii* und K. *Tomioka*, *Tetrahedron Letters* [London] **1966**, 5461.

9) F. *Weygand* und W. *Steglich*, *Chem. Ber.* **98**, 487 (1965).

Werden 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) mit Thiolen in Gegenwart von Triäthylamin umgesetzt, so fällt nach kurzer Zeit Triäthylaminhydrochlorid aus. Daß dabei ein Austausch der Cl-Atome gegen Thiolat stattfindet, kann an der Reaktion von **3i** mit Thiophenol zu 4-Phenyl-2-[bis-phenylmercapto-methylen]-pseudooxazolone-(5) (**15**) gezeigt werden. Die Struktur wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten sowie die Hydrolyse zu 2.2-Bis-phenylmercapto-acetamid und Phenylglyoxylsäure bewiesen.

Über weitere Reaktionen mit Nucleophilen unter Austausch der Halogenatome wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Herrn Professor Dr. F. Weygand danken wir für die Förderung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium und eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von N-Trichloracetyl-aminosäuren 1: Zu 0.1 Mol Aminosäure in 100 ccm 0.5*n* NaOH und 25 ccm Dioxan werden unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. gleichzeitig 25 g Trichloressigsäure-phenylester¹⁰⁾ und 70 ccm *n* NaOH getropft. Das Reaktionsgemisch wird mit Äther/Essigester ausgeschüttelt und gegebenenfalls von unumgesetzter Aminosäure abfiltriert. Nach Ansäuern der wäßr. Phase wird mit Essigester ausgeschüttelt und das Rohprodukt durch Überführen in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, Ansäuern und Extrahieren mit Essigester gereinigt. Die *N*-Trichloracetyl-aminosäuren werden nach Eindampfen der über MgSO₄ getrockneten Extrakte aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Ausbeuten, Schmp. und Analysen s. Tab. 1.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-Dichlormethylen-pseudooxazolonen-(5) 3

A. *POCl₃-Pyridin-Methode (Methode A, Tab. 2):* Zur Lösung von 0.1 Mol *N*-Trichloracetyl-aminosäure **1** in 160 ccm wasserfreiem Methylenchlorid und 37 ccm Pyridin werden unter Rühren bei -15° innerhalb von 10 Min. 10 ccm frisch dest. *POCl₃* getropft. Nach kurzer Zeit beginnt sich Pyridinhydrochlorid abzuschcheiden, unter gleichzeitiger mehr oder weniger starker Verfärbung der Lösung. Das Gemisch wird noch 30 Min. bei -15° gerührt und anschließend 10 Min. bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Waschen mit verd. Salzsäure und gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung wird die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Flüssige Pseudooxazolone werden durch Destillation an der Ölpumpe rein erhalten, feste aus Petroläther unter Zusatz von etwas Kohle umkristallisiert. Die 2-Dichlormethylen-pseudooxazolone-(5) sind bei -20° längere Zeit haltbar.

B. *Dicyclohexylcarbodiimid-Pyridin-Methode (Methode B, Tab. 2):* Zur Lösung von 0.01 Mol *N*-Trichloracetyl-aminosäure **1** in 30 ccm Methylenchlorid und 1.6 ccm Pyridin werden unter Rühren und Eiskühlung 2.06 g Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ccm Methylenchlorid gegeben. Nach kurzer Zeit fallen Kristalle aus, in einigen Fällen unter Verfärbung der Lösung nach Braun, Violett oder Blau. Das Gemisch wird 40 Min. bei Raumtemp. gerührt und nach Abfiltrieren der Kristalle wie unter A. aufgearbeitet.

N-Trichloracetyl-phenylalanin, *p*-chlor-phenylalanin und -tryptophan liefern nach beiden Methoden tief gefärbte Reaktionsprodukte, aus denen nur beim *N*-Trichloracetyl-phenylalanin 2-Dichlormethyl-4-benzyliden-oxazolone-(5)⁵⁾ mit 1% Ausb. isoliert werden konnte.

¹⁰⁾ Aus Phenol und Trichloracetylchlorid in Benzol/Pyridin bei Raumtemp. mit 81% Ausb.; Sdp.₁₃ 121–123°.

Hydrolyse von 4-Methyl-2-dichlormethylen-pseudooxazon-(5) (3b): 0.5 g **3b** wurden in 10 ccm 3*n* HCl 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Die klare Lösung ergab nach Zugabe von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin 0.39 g *Brenztraubensäure*-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]. In einem weiteren Versuch wurde die Hydrolyselösung mit 1 g *Girard-Reagenz T* versetzt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde die *Dichloressigsäure* als Dicyclohexylammoniumsalz charakterisiert. 0.50 g, aus Benzol/Petroläther Zers.-P. 192–195°.

$C_2H_2Cl_2O_2 \cdot C_{12}H_{23}N$ (310.3) Ber. C 54.18 H 8.12 N 4.12 Gef. C 54.74 H 8.03 N 4.62

Beim Erhitzen von **3b** in Wasser konnte *Dichloracetamid* als Hydrolyseprodukt isoliert werden.

2-Oxo-3-isopropyl-1.2-dihydro-chinoxalin: 0.42 g *4-Isopropyl-2-dichlormethylen-pseudooxazon-(5) (3e)* wurden in 2 ccm Eisessig mit einer konz. Lösung von 1 g *o*-Phenylendiamin in 50-proz. Essigsäure versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad kristallisierte das Produkt beim Abkühlen aus und wurde nach Zugabe von etwas Wasser abgesaugt. Ausb. 0.33 g (88%), Schmp. 228°, identisch mit einem auf anderem Wege¹¹⁾ hergestellten Präparat.

Analog wurde aus **3b** und *o*-Phenylendiamin *2-Oxo-3-methyl-1.2-dihydro-chinoxalin* mit 91% Ausb. erhalten.

2-Oxo-3-dichloracetamino-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (9): Zur Lösung von 2.9 g *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Eisessig wurden unter Rühren 0.83 g *2-Dichlormethylen-pseudooxazon-(5) (3a)* gegeben. Nach kurzer Zeit begannen sich Kristalle abzuscheiden, die nach 3 Std. abgesaugt wurden. Ausb. 1.20 g (87%), Schmp. 190–200° (Zers.).

IR (KBr): —NH 3310, 3250; —CONH— 1670, 1535, 1525/cm.

$C_{10}H_9Cl_2N_3O_2$ (274.1) Ber. C 43.81 H 3.31 N 15.34 Gef. C 43.85 H 3.45 N 14.77

Kurzes Kochen in Eisessig ergab *2-Oxo-1.2-dihydro-chinoxalin*, Schmp. 262–265°, nach Misch-Schmp. und IR identisch mit authent. Probe. Beim Trocknen i. Vak. (85°/12 Torr) trat Zerfall in *2-Oxo-1.2-dihydro-chinoxalin* und *Dichloracetamid* ein.

Mercaptanolyse von 2-Dichlormethylen-pseudooxazon-(5) (3a): Zu 9.0 g **3a** wurde unter Rühren und Eiskühlung ein Gemisch von 18 ccm Äthylmercaptan und 30 ccm 40-proz. HBr/Eisessig getropft. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der Eisessig i. Vak. entfernt und der Rückstand zwischen Essigester und Natriumhydrogencarbonatlösung verteilt. Die organische Phase ergab nach Waschen mit Wasser, Trocknen und Eindampfen i. Vak. ein dunkelbraunes Öl, das an 16 g Al₂O₃ (Woelm, sauer, Aktivität I) chromatographiert wurde. Elution mit Benzol/Petroläther (1:3) lieferte reinen *2-Dichloracetamino-2-äthylmercapto-thioessigsäure-S-äthylester (11)*. Ausb. 3.58 g (23%), Nadeln vom Schmp. 56°.

IR (KBr): —NH— 3320; —COSC₂H₅ 1686; —CONH— 1667, 1511/cm.

NMR (CCl₄): —SC₂H₅ 7.98 t (*J* = 7.6 Hz), 2.73 q; —COSC₂H₅ 7.98 t (*J* = 7.6 Hz), 2.97 q; —HC_N 5.63 d (*J* = 8.4 Hz); —CHCl₂ 6.05 s; —NH— 7.55 ppm d (*J* = 8.4 Hz).

$C_8H_{13}Cl_2NO_2S_2$ (290.2) Ber. C 33.11 H 4.52 N 4.83 Gef. C 33.16 H 4.31 N 4.96

Aus der NaHCO₃-Lösung fiel nach dem Ansäuern ein Öl aus, das nach Ausschütteln mit Essigester, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels einen kristallisierten Rückstand lieferte. Aus Chloroform 5.49 g (41%) *2-Dichloracetamino-2-äthylmercapto-essigsäure (10)*, derbe Kristalle vom Schmp 131–132°.

IR (KBr): —NH— 3270; —CO₂H 2950–2750, 1704; —CONH— 1653, 1538/cm.

$C_6H_9Cl_2NO_3S$ (246.1) Ber. C 29.28 H 3.69 N 5.69 Gef. C 29.01 H 3.64 N 5.59

¹¹⁾ F. Weygand, W. Steglich und H. Tanner, Liebigs Ann. Chem. **658**, 128 (1962).

2-Dichloracetamino-2-äthylmercapto-essigsäure-methylester: 4.92 g **10** wurden in Äther mit überschüss. *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach einiger Zeit wurde etwas Eisessig zugegeben, i. Vak. eingedampft und der Rückstand zwischen Essigester und Natriumhydrogencarbonatlösung verteilt. Ansäuern der wäßr. Phase ergab 0.39 g **10** zurück, während nach Eindampfen des getrockneten Essigesters 4.05 g (78%) Produkt vom Schmp. 65° hinterblieben. Aus Petroläther (90–100°) lange Nadeln vom Schmp. 72–73°.

IR (CCl₄): –NH– 3415; –CO₂CH₃ 1745; –CONH– 1704, 1497/cm.

C₇H₁₁Cl₂NO₃S (260.1) Ber. C 32.32 H 4.26 N 5.39 Gef. C 32.57 H 4.46 N 5.78

2-Dichloracetamino-2-äthansulfon-essigsäure-methylester (12): 3.90 g vorstehenden *Ester*s wurden in 25 ccm Eisessig und 7.1 ccm Acetanhydrid unter Rühren und Eiskühlung langsam mit 4.4 ccm 35-proz. *Wasserstoffperoxid* versetzt. Nach halbstg. Stehenlassen im Eisbad wurde über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt und anschließend noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Der Eisessig wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Essigester aufgenommen und nach Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung zur Trockne eingedampft. Das Rohprodukt lieferte aus Essigester/Petroläther 3.2 g (73%), Schmp. 110–111°. Nochmals aus Essigester/Petroläther, Schmp. 116–117°.

IR (KBr): –NH– 3270; –CO₂CH₃ 1733; –CONH– 1712, 1527; –SO₂– 1300, 1130/cm.

C₇H₁₁Cl₂NO₃S (292.1) Ber. C 28.79 H 3.80 N 4.80 Gef. C 28.96 H 4.17 N 4.87

2-Dichloracetamino-2-methoxy-essigsäure-methylester (13)

a) Aus **12**: 0.292 g **12** wurden mit 0.060 g *Natriummethylat* in 3 ccm absol. Methanol 90 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von etwas Eisessig wurde die rote Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand zwischen Wasser und Essigester verteilt. Die Lösung des nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukts in CHCl₃ wurde langsam mit Petroläther versetzt und nach Abfiltrieren einiger tieferer Flocken i. Vak. eingengt. Ausb. 0.118 g (49%), Schmp. 74–75°. Aus Petroläther (90–110°) unter Zusatz von etwas Kohle Nadeln vom Schmp. 75–75.5°.

IR (CCl₄): –NH– 3380; –CO₂CH₃ 1728; –CONH– 1705, 1495/cm.

C₆H₉Cl₂NO₄ (230.1) Ber. C 31.33 H 3.94 N 6.09 Gef. C 31.53 H 3.88 N 6.37

b) Aus **3a**: In eine Lösung von 1.5 g **3a** in 20 ccm absol. *Methanol* wurde unter Eiskühlung bis zur Sättigung trockener *Chlorwasserstoff* geleitet. Nach 1 Stde. im Eisbad und 1 Stde. bei Raumtemp. wurde das Methanol i. Vak. entfernt und der kristallisierte Rückstand mit Essigester digeriert. Nach Ausschütteln der Extrakte mit NaHCO₃-Lösung und Wasser und Eindampfen i. Vak. aus Petroläther Ausb. 0.40 g (19%); in jeder Beziehung identisch mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

4-Äthylmercapto-2-chlormethylen-pseudooxazolone-(5) (14): 2.46 g **10** in 15 ccm Methylenchlorid und 2.85 ccm *Pyridin* wurden bei –65° unter kräftigem Schütteln innerhalb von 5 Min. mit 1.53 g *POCl₃* versetzt. Die dunkelgelbe Lösung wurde noch 15 Min. bei –65°, 90 Min. im Eisbad und 10 Min. bei Raumtemp. aufbewahrt und nach Zugabe von Methylenchlorid mit 10-proz. Phosphorsäure und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Aus Petroläther (40–70°) Ausb. 1.31 g (69%), Schmp. 37–38°.

IR (CCl₄): 1792 (ss), 1645 (m), 1479 (s), 1166 (s), 1145 (s), 1000 (s), 949/cm (s).

NMR (CCl₄): Stereoisomeres A (66%): –CH₃ t 1.47 (*J* = 7.4 Hz); –CH₂– q 3.23; =CHCl s 6.10 ppm. Stereoisomeres B (34%): –CH₃ t 1.51 (*J* = 7.4 Hz); –CH₂– q 3.30; =CHCl s 6.13 ppm.

C₆H₆ClNO₂S (191.7) Ber. C 37.59 H 3.16 N 7.31 Gef. C 37.91 H 3.46 N 7.06

Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Petroläther konnte A rein erhalten werden, Schmp. 53°.

4-Phenyl-2-[bis-phenylmercapto-methylen]-pseudooxazon-(5) (**15**): 1.0 g *4-Phenyl-2-dichlormethylen-pseudooxazon-(5)* (**3i**) wurde in 30 ccm Toluol unter Kühlung und Rühren mit einer Lösung von 1 ccm *Thiophenol* und 2 ccm *Triäthylamin* in 10 ccm Toluol versetzt, wobei sich sofort *Triäthylaminhydrochlorid* ausschied. Das Gemisch wurde noch 1 Stde. gerührt und nacheinander mit verd. Salzsäure, gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser ausgeschüttelt. Nach Entfernen des über $MgSO_4$ getrockneten Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das mehrfach mit siedendem Petroläther (40–80°) extrahiert wurde. Aus den Extrakten kristallisierten über Nacht gelbe Rosetten aus. Aus Petroläther 0.8 g (50%), Schmp. 112–113°.

IR (KBr): 1770 (s), 1600 (w), 1570 (w), 1470 (w), 1440/cm (w).

UV (n-Hexan): λ_{max} 455 m μ ($\epsilon = 36\ 800$).

NMR (CCl_4): $-SC_6H_5$ s 7.13 (10 Protonen); $-C_6H_5$ s 7.46, s 8.35 ppm (5-Protonen).

$C_{22}H_{15}NO_2S_2$ (389.5) Ber. C 67.84 H 3.88 N 3.60 Gef. C 67.68 H 4.02 N 3.48

2.2-Bis-phenylmercapto-acetamid

a) Aus **15**: 0.15 g **15** wurden in 5 ccm 50-proz. *Trifluoressigsäure* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen der *Trifluoressigsäure* wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit verd. Salzsäure und gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte ein Öl, das aus CCl_4 kristallisierte. Ausb. 0.060 g (57%), Schmp. 155°.

IR (KBr): $-NH_2$ 3330, 3120; $-CONH_2$ 1660, 1470/cm.

$C_{14}H_{13}NOS_2$ (275.5) Ber. C 61.06 H 4.76 N 5.09 Gef. C 60.23 H 4.82 N 4.90

b) Aus *Dichloracetamid*: 0.5 g *Dichloracetamid* wurden mit 1 ccm *Thiophenol* und 2 ccm *Triäthylamin* in 25 ccm Benzol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie unter a) ergab 0.5 g (47%), Schmp. 155°, identisch mit dem oben erhaltenen Produkt.

[540/66]