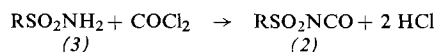
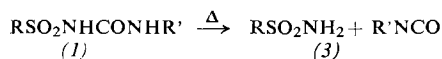
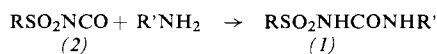


regenerierten Sulfonamide (3) können durch Phosgenierung wieder leicht in die Sulfonylisocyanate übergeführt werden [1].



Die festen Sulfonylharnstoffe sind lagerbeständig, so daß die Isocyanate bei Bedarf durch Erhitzen in einer Destillierapparatur gewonnen werden können. Ist der im Sulfonylharnstoff am Stickstoff stehende Rest R' eine primäre Alkylgruppe, so ist Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel, z. B. *o*-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol oder 2-Chlornaphthalin, vorteilhaft.

| Isocyanat [a] | K _p [°C/Torr] | Ausb. [%] |
|---|--------------------------|-----------|
| (CH ₃) ₂ CH—NCO | 76/760 | 75 |
| (CH ₃) ₃ C—NCO | 84—85/760 | 92,5 |
| C ₂ H ₅ O—CH ₂ —CH ₂ —NCO | 140—142/760 | 43 |
| CH ₃ O—(CH ₂) ₃ —NCO | 146—148/760 | 35,1 |
| CH ₂ =CH—CH ₂ —NCO [b] | 85—87/760 | 59 |
| C ₆ H ₁₁ —NCO | 150—155/760 | 88 |
| C ₆ H ₅ —NCO | 160—162/760 | 58,2 |
| 2-ClC ₆ H ₄ —NCO | 105/25 | 55,2 |

[a] Aus *p*-Toluolsulfonylharnstoffen.

[b] In 1-Chlornaphthalin als Lösungsmittel.

Da die Isolierung der Sulfonylharnstoffe nicht unbedingt erforderlich ist, kann man Amine durch Reaktion mit Arylsulfonylisocyanaten auch direkt in Isocyanate überführen.

Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 36,5 g (0,5 Mol) tert.-Butylamin in 500 ml *o*-Dichlorbenzol werden 98,5 g (0,5 Mol) *p*-Toluolsulfonylisocyanat getropft. Beim Erhitzen auf 160—180 °C destillieren 38 g (77%) tert.-Butylisocyanat, K_p = 84—85 °C. Das hier beschriebene Verfahren ist besonders vorteilhaft zur Herstellung von Isocyanaten, die mit Chlorwasserstoff weiterreagieren können. Beispielsweise kann Äthoxyäthylisocyanat durch direkte Phosgenierung des Amins nicht hergestellt werden [2], ist aber nach unserer Methode mit 43 % Ausbeute zugänglich.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 257]

[1] H. Ulrich, Chem. Reviews 65, 369 (1965).

[2] W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 (1949).

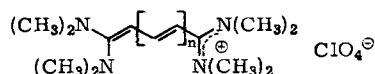
Vinyloge Guanidinium- und ω,ω-Diaminoacrylamidinium-Salze

Von Doz. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. E. Müller

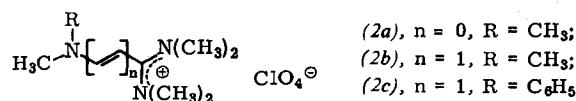
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

Die Polymethiniminium-Salze der Art (1) und (2) sind als vinyloge ω,ω-Diaminoacrylamidinium- bzw. Guanidinium-Salze aufzufassen.

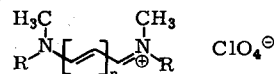
Mit Hilfe der starken, nucleophilen Base 1,1-Bisdimethylamino-äthylen (3) [1] gelang uns der Aufbau einiger Vertreter



(1a), n = 0; (1b), n = 1; (1c), n = 2; (1d), n = 3



von (1) und (2): Aus den vinylogen Formamidinium-Salzen (4b) und (4c) verdrängt (3) unter zweifacher Substitution sehr leicht Methylanilin. Aus 1 Mol (4b) und 2 Mol (3) in CH₂Cl₂ entsteht bei 20 °C sofort eine tiefrote Lösung, aus der 15 min später bei Ätherzugabe mit 94 % Ausbeute das N,N,N',N'-Tetramethyl-7,7-bisdimethylamino-2,4,6-heptatrienamidinium-perchlorat (1c) kristallisiert. Die Verbindung bildet grünglänzende Blättchen vom Fp = 159 °C aus CH₂Cl₂/Äther, λ_{max} = 530 mμ (log ε = 5,20); zum Vergleich: (5b): 519 mμ (5,30) [2].



R = C₆H₅: (4a), n = 0; (4b), n = 1; (4c), n = 2

R = CH₃: (5a), n = 2; (5b), n = 3; (5c), n = 4

In gleicher Weise erhält man aus (4c) und (3) mit 90 % Ausbeute das blaue N,N,N',N'-Tetramethyl-9,9-bisdimethylamino-2,4,6,8-nonatetraenamidinium-perchlorat (1d): Silberglänzende Blättchen vom Fp = 138 °C (Zers.) aus CH₂Cl₂/Äther, λ_{max} = 629 mμ (log ε = 5,31); zum Vergleich: (5c): 625 mμ (5,47) [2].

Die Verbindungen (1c) und (1d) wurden durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. III, neutral) mit CH₂Cl₂ gereinigt. Die Verbindung (4a) setzt sich mit (3) in CH₂Cl₂ bei 20 °C mit 97 % Ausbeute und auch bei 110 °C in Pyridin nur zum N,N,N',N'-Tetramethyl-3-(methyl-phenylamino)acrylamidinium-perchlorat (2c) um. Das gelbe N,N,N',N'-Tetramethyl-5,5-bisdimethylamino-2,4-pentadienamidinium-perchlorat (1b) bildet sich nur in Spuren, während sich die Umsetzung von (4b) und (4c) mit (3) auch bei einem Molverhältnis von 1:1 nicht auf der Zwischenstufe von Vinylogen der Verbindung (2c) festhalten läßt. (2c): Bläßgelbe Nadeln vom Fp = 113,5 °C aus Isopropanol, λ_{max} = 331 mμ (log ε = 4,65). Das Pentamethin (1b) erhielten wir schließlich aus 1 Mol Diäthoxycarbonium-fluoroborat [3] und 2 Mol (3) in CH₂Cl₂ bei -60 °C und nachträgliche Umwandlung in das Perchlorat. Bei dieser Umsetzung bildete sich auch N,N,N',N'-Tetramethyl-3-(dimethylamino)acrylamidinium-perchlorat (2b) als Folge einer Dimethylamin-Abspaltung aus (3) durch den entstehenden Alkohol. Die Verbindung (2b) konnte durch Chromatographie an Al₂O₃ (Akt. III, neutral) mit CH₂Cl₂ vollständig abgetrennt werden. (1b): Gelbe Blättchen vom Fp = 167 °C aus Isopropanol, λ_{max} = 435 mμ (log ε = 5,02); zum Vergleich: (5a): 416 mμ (5,08) [2].

Reines (2b) isolierten wir mit 71 % Ausbeute durch Umsetzung von 1 Mol Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Addukt [4] mit 1 Mol (3) in CH₂Cl₂ bei -10 °C als in Wasser mäßig lösliches Perchlorat; farblose Blättchen vom Fp = 128 °C aus Isopropanol, λ_{max} = 317 mμ (log ε = 4,62). Die Umsetzung des Tetramethylharnstoff-Dimethylsulfat-Adduktes [5] mit (3) unter gleichen Bedingungen lieferte nicht das Trimethin (1a), sondern Tetramethylammonium-perchlorat mit mäßiger Ausbeute. Auch die Darstellung von Hexamethylguanidinium-perchlorat (2a) aus dem Tetramethylharnstoff-Dimethylsulfat-Addukt oder Tetramethylcarbamidchlorid [6] und Dimethylamin gelang nicht.

Die Ionen (1b)–(1d) sind kräftige Basen, die schon durch Wasser unter Entfärbung zu Bis-amidinium-Ionen protoniert werden.

Eingegangen am 23. Mai 1966 [Z 256]

[1] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Bayerlin, Chem. Ber. 97, 3081 (1964).

[2] S. S. Malhotra u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) 1960, 3812.

[3] H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[4] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

[5] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Bayerlin, Chem. Ber. 97, 1834 (1964).

[6] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 843 (1960).