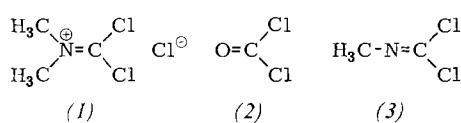


**Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid
(„Phosgen-Immoniumchlorid“)^[**], ein vielseitiges
Immonium-Salz^[1]**

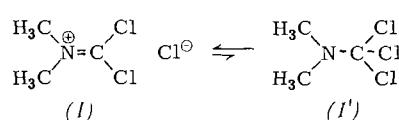
Von Heinz Günter Viehe und Zdenek Janousek^[1]

Herrn Professor F. Bohlmann zum 50. Geburtstag gewidmet

Das Immonium-Salz Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid (1) sollte bei nucleophiler Substitution des Chlors aufgrund der stärkeren Polarisation der Doppelbindung reaktiver als Phosgen (2) und Methyl-chlorameisensäure-imidchlorid (3) sein.



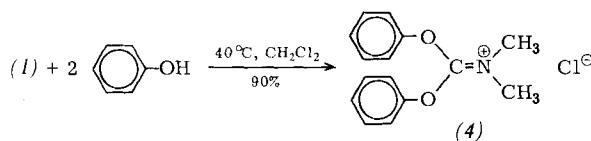
Das Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem Salz (1) und der kovalenten Struktur (1') liegt praktisch vollständig auf der Seite des Salzes.



Trotz der erwarteten Reaktivität^[2] und der vielen präparativen Anwendungen der verwandten Verbindungen (2) und (3)^[3] ist (1) bisher kaum untersucht worden. (1) wird als farbloses Salz beschrieben, das beim Erhitzen explodiert^[4] und bei der Hydrolyse Dimethylcarbamoylchlorid ergibt^[4, 5]. Diäthyl- und Bis(*p*-chlorphenyl)-Analoga wurden als Zwischenprodukte bei der Synthese von Trifluormethylaminen erwähnt^[5, 6].

Wir berichten hier über chemische und spektroskopische Eigenschaften von (1). Durch Chlorierung von Tetramethylthiuram-disulfid in CH₂Cl₂ erhielten wir (1) in ca. 90-proz. Ausbeute als farblose, hygroskopische, feste Substanz^[4]; Fp ≈ 180°C (Zers.); IR (Nujol): 1625 cm⁻¹; NMR (CD₃NO₂): δ = 4.07 ppm (s)^[7].

Die Pyrolyse von (1) beginnt bei ca. 130°C und verläuft bei 190°C sehr schnell. Als Hauptprodukt entsteht (3), das mit einer authentischen Probe identisch war^[8].

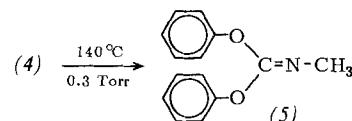


Durch Rückflußerhitzen (1 Std.) von 2.65 g (16.4 mmol) (1) und 3.10 g (32.8 mmol) Phenol in 15 ml CH₂Cl₂ bilden sich 4.1 g (90%) des Immonium-Salzes (4); NMR (CDCl₃): δ = 3.76 (6 H/s) und 7.25 ppm (10 H/m); IR (CHCl₃): 1710, 1600, starke Absorption von 1150 bis 1250 cm⁻¹. Durch

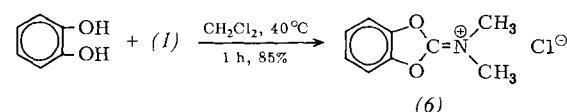
[*] Prof. Dr. H. G. Viehe und Dipl.-Chem. Z. Janousek
Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

[**] Handelsname (Aldrich).

Hydrolyse von (4) mit Säuren oder Laugen entsteht Diphenylcarbonat.

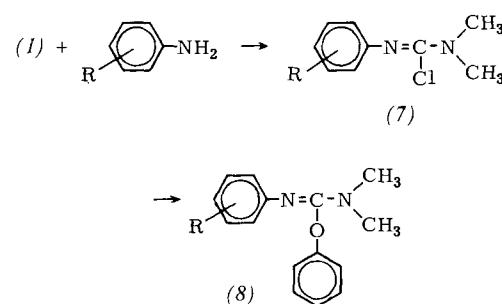


Die Pyrolyse von (4) (4.1 g bei 140°C/0.3 Torr) ergibt das neue Diphenyl-N-methyl-iminocarbonat (5). Das erhaltene Öl wurde bei 100°C/0.3 Torr destilliert (3 g = 91%); Fp = 42°C (Petroläther); NMR (CDCl₃): δ = 3.03 (3 H/s), 7.20 ppm (10 H/m); IR (CHCl₃): 1710, 1590, 1490, starke Absorption bei ca. 1200 cm⁻¹; Massenspektrum: 227 (M⁺), 134, 106, 94.



Brenzcatechin reagiert mit (1) wie Phenol zum analogen Immonium-Salz (6), das durch seine leichte Hydrolyse zu *o*-Phenylencarbonat gekennzeichnet ist.

Durch Ammonolyse von (1) mit flüssigem Ammoniak entsteht Dimethylcyanamid in 35-proz. Ausbeute. Die Reaktion von (1) mit zwei mol Dimethylamin ergibt Tetramethylharnstoffdichlorid, das durch Behandeln der Reaktionsmischung mit einer wäßrigen Natriumsulfidlösung in Tetramethylthioharnstoff überführt werden kann. Selbst sehr schwache primäre Amine bilden mit (1) die Chlorformamidine (7).



Verb.	R	Lösungs- mittel, Temp. (°C)	Ausb. (%)	NMR (CDCl ₃), δ (TMS = 0) (ppm)
(7a)	p-COOC ₂ H ₅	CH ₂ Cl ₂ 40	96	1.23 (3 H/s), 3.08 (6 H/s), 4.30 (2 H/m), 6.82 (2 H/d), 7.92 (2 H/d)
(7b)	p-NO ₂	ClC ₆ H ₅ 100–110	80	3.22 (6 H/s), 6.93 u. 8.16 (4 H/2 Doublets, J = 9 Hz)
(7c)	2,4-(NO ₂) ₂	ClC ₆ H ₅ 80	87	2.83 (6 H/s), 7–9 (3 H)

Zur Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-*p*-nitrophenyl-*O*-phenyl-isoharnstoff (8b) wurde eine Lösung von 3.48 g (30 mmol) Natriumphenolat in 80 ml Dioxan zu einer Lösung von 6.83 g (30 mmol) (7b) in 200 ml Dioxan gegeben. Nach 3 Std. Rühren bei 40°C, Filtration (NaCl) und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt (8b) als Öl, das durch Säulenchromatographie an Silicagel gereinigt wurde, Ausbeute 3.1 g (35%), Fp = 98–99°C (Äther);

NMR (CDCl_3): $\delta = 3.08$ (6 H/s), 7.95 (2 H/d, $J = 8$ Hz), das andere Dublett ist vom Multiplett bei $\delta = 6.73\text{--}7.30$ ppm (7 H) überdeckt; IR (CHCl_3): 1640, 1578, 1500, 1330 cm^{-1} ; Massenspektrum: 286 (M^+), 209, 192, 72.

Eingegangen am 28. Dezember 1970 [Z 447a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Immonium-Chemie, 1. Mitteilung.

[2] Siehe Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971). H. G. Viehe, Z. Janousek u. M.-A. Defrenne, Angew. Chem. 83, 616 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

[3] Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 24, 4048 (1959).

[4] A. Senning, Chem. Rev. 65, 388 (1965).

[5] N. N. Jarovenko u. A. S. Vasilev, Zh. Gen. Chem. USSR 29, 3786 (1959); Chem. Abstr. 54, 19466 (1960).

[6] N. N. Jarovenko et al., Zh. Gen. Chem. USSR 36, 1309 (1966); Chem. Abstr. 65, 16885f (1966).

[7] Wir danken Herrn R. Merenyi (Brüssel) für Ratschläge.

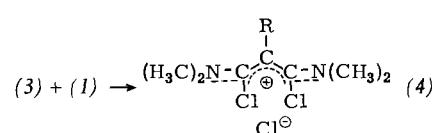
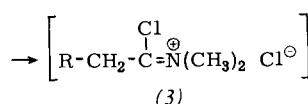
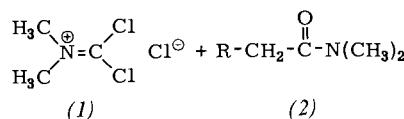
[8] E. Kühle u. B. Anders, Franz. Pat. 1405732 (1965); Chem. Abstr. 64, 9603 (1966).

Kondensation von Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid („Phosgen-Immoniumchlorid“)^[**] mit N,N-Dimethylcarbonsäureamiden^[1]

Von Zdenek Janousek und Heinz Günter Viehe^[*]

Herrn Professor F. Bohlmann zum 50. Geburtstag gewidmet

Wie wir fanden, reagiert das Immonium-Salz Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid (1) mit aktiven Methylen-Verbindungen unter Kondensation^[2]. So bilden sich aus 0.2 mol (1) und 0.1 mol N,N-Dimethylcarbonsäureamiden (2) [oder ihren α -Chlor-immoniumchlorid-Derivaten (3)] durch Rückflußerhitzen in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 (1–3 Std.) in hohen Ausbeuten die neuen 1,3-Dichlormalonyl-cyanine (4). Man erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhört und eine klare Lösung entsteht. Nach Ab-



Verb.	R	Ausb. (%)	Fp (°C)	NMR (CDCl_3), δ (TMS = 0) (ppm)
(4a)	H	91	114–116	3.66 (12 H/s), 5.88 (1 H/s)
(4b)	C_2H_5	88	65–67	1.2 (3 H/t), 2.7 (2 H/m), 3.28 u. 3.57 (12 H/2 Singulets)
(4c)	C_6H_5	90	Öl	3.58 (12 H/s), 7.4 (5 H/m)
(4d)	Cl	88	94	3.68 (12 H/s)

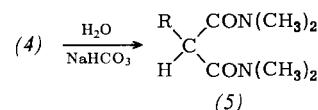
[*] Dipl.-Chem. Z. Janousek und Prof. Dr. H. G. Viehe
Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

[**] Handelsname (Aldrich).

destillieren des Lösungsmittels kristallisieren die Verbindungen (4a) bis (4d) aus; sie können aus Benzol/ CH_2Cl_2 umkristallisiert werden.

Die Verbindungen (4) sind 1,3-Dielektrophile und eignen sich somit gut zu Cyclisierungsreaktionen^[2].

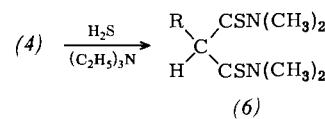
Die Hydrolyse von suspendiertem (4a)–(4d) mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung unter Rühren (1 Std.) führt zu den Malonsäureamiden (5a)–(5d), die mit CH_2Cl_2 extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Äther umkristallisiert werden können.



Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (CO) (cm^{-1})	Lit.
(5a)	70	[a]	1640 (breit)	[3]
(5b)	75	75–76	1648	
(5c)	78	149	1642	[4]
(5d)	73	92	1650	

[a] $K_p = 104^\circ\text{C}/0.6$ Torr.

Die Behandlung von (4a)–(4c) mit H_2S in CH_2Cl_2 in Gegenwart eines dreifachen Triäthylamin-Überschusses ergibt die Malonsäurethioamide (6a)–(6c).



Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	NMR (CDCl_3), δ (TMS = 0) (ppm)
(6a)	70	106–107	3.42 u. 3.53 (12 H/2 Singulets), 4.37 (2 H/s)
(6b)	83	117–118	1.05 (3 H/t), 2.23 (2 H/m), 3.33 u. 3.48 (12 H/2 Singulets), 3.92 (1 H/t)
(6c)	55	193	3.18 u. 3.52 (12 H/2 Singulets), 5.76 (1 H/s), 7.30 (5 H/s)

IR (CHCl_3) (cm^{-1})	Massenspektrum
1510, 1388, 1113, 1097	$190 (\text{M}^+)$, 157, 146, 92, 88
1500, 1387, 1278	$218 (\text{M}^+)$, 189, 146, 130, 98
1505, 1387, 1278	$266 (\text{M}^+)$, 233, 189, 178, 157

Durch Umsetzung von (4a) mit flüssigem Methylamin und anschließend mit konzentrierter Kalilauge bei -10°C ist Hexamethyl-malonsäureamidin (7) zu erhalten; Ausbeute 61%, $K_p = 75^\circ\text{C}/0.5$ Torr, NMR (CDCl_3): $\delta = 2.85$ (12 H/s), 3.08 (6 H/s), 3.38 ppm (2 H/s); IR (Film): 1610, 1370, 1260, 1117, 1050 cm^{-1} ; Massenspektrum: 184 (M^+), 169, 154, 140.

