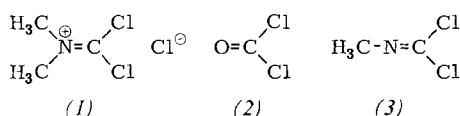


Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid („Phosgen-Immoniumchlorid“)^[], ein vielseitiges Immonium-Salz^[1]**

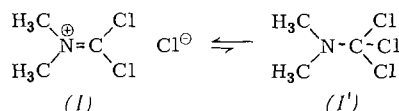
Von Heinz Günter Viehe und Zdenek Janousek^[*]

Herrn Professor F. Bohlmann zum 50. Geburtstag gewidmet

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



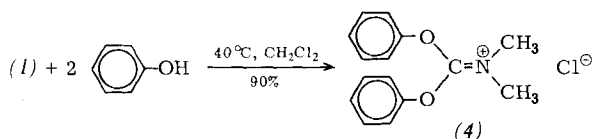
Das Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem Salz (1) und der kovalenten Struktur (1') liegt praktisch vollständig auf der Seite des Salzes.



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)-Analoge wurden als Zwischenprodukte bei der Synthese von Trifluormethylaminen erwähnt^[5, 6].

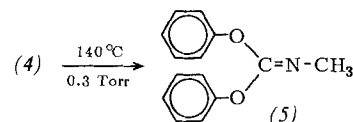
Wir berichten hier über chemische und spektroskopische Eigenschaften von (1). Durch Chlorierung von Tetramethylthiuram-disulfid in CH₂Cl₂ erhielten wir (1) in ca. 90-proz. Ausbeute als farblose, hygroskopische, feste Substanz^[4]; Fp ≈ 180°C (Zers.); IR (Nujol): 1625 cm⁻¹; NMR (CD₃NO₂): δ = 4.07 ppm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

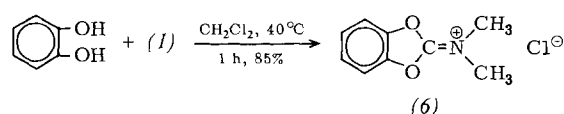


Durch Rückflußerhitzen (1 Std.) von 2.65 g (16.4 mmol) (1) und 3.10 g (32.8 mmol) Phenol in 15 ml CH₂Cl₂ bilden sich 4.1 g (90%) des Immonium-Salzes (4); NMR (CDCl₃): δ = 3.76 (6H/s) und 7.25 ppm (10H/m); IR (CHCl₃): 1710, 1600, starke Absorption von 1150 bis 1250 cm⁻¹. Durch

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

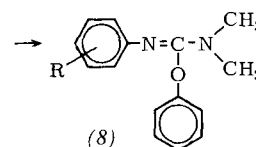
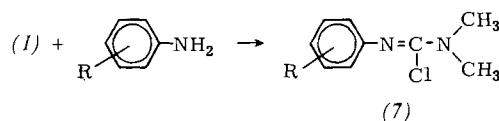


Die Pyrolyse von (4) (4.1 g bei 140°C/0.3 Torr) ergibt das neue Diphenyl-*N*-methyl-iminocarbonat (5). Das erhaltene Öl wurde bei 100°C/0.3 Torr destilliert (3 g = 91%); Fp = 42°C (Petroläther); NMR (CDCl₃): δ = 3.03 (3H/s), 7.20 ppm (10H/m); IR (CHCl₃): 1710, 1590, 1490, starke Absorption bei ca. 1200 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 Natriumsulfid-Lösung in Tetramethylthioharnstoff überführt werden kann. Selbst sehr schwache primäre Amine bilden mit (1) die Chlorformamide (7).



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

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);

[*] 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).

NMR (CDCl₃): δ = 3.08 (6 H/s), 7.95 (2 H/d, J = 8 Hz), das andere Dublett ist vom Multipllett bei δ = 6.73–7.30 ppm (7 H) überdeckt; IR (CHCl₃): 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.

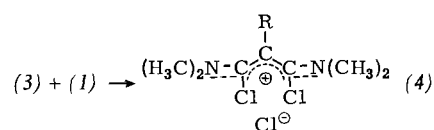
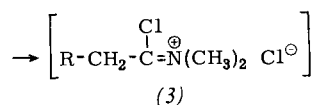
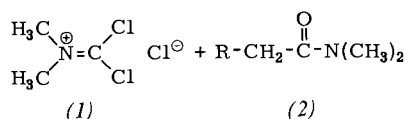
[8] E. Kühle u. B. Anders, Franz. Pat. 1 405 732 (1965); Chem. Abstr. 64, 9603 (1966).

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 CH₂Cl₂ oder CHCl₃ (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 ₂ H ₅	88	65–67	1.2 (3 H/t), 2.7 (2 H/m), 3.28 u. 3.57 (12 H/2 Singulett)
(4c)	C ₆ H ₅	90	Öl	3.58 (12 H/s), 7.4 (5 H/m)
(4d)	Cl	88	94	3.68 (12 H/s)

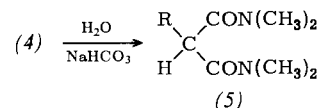
[*] Dipl.-Chem. Z. Janousek und Prof. Dr. H. G. Viehe
Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
Naamsestraat 96, B–3000 Louvain (Belgien)

[**] Handelsname (Aldrich).

destillieren des Lösungsmittels kristallisieren die Verbindungen (4a) bis (4d) aus; sie können aus Benzol/CH₂Cl₂ umkristallisiert werden.

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

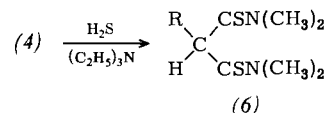
Die Hydrolyse von suspendiertem (4a)–(4d) mit wäßriger NaHCO₃-Lösung unter Rühren (1 Std.) führt zu den Malonsäureamiden (5a)–(5d), die mit CH₂Cl₂ extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Äther umkristallisiert werden können.



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] Kp = 104°C/0.6 Torr.

Die Behandlung von (4a)–(4c) mit H₂S in CH₂Cl₂ 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 Singulett), 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 Singulett), 3.92 (1 H/t)
(6c)	55	193	3.18 u. 3.52 (12 H/2 Singulett), 5.76 (1 H/s), 7.30 (5 H/s)

	IR (CHCl ₃) (cm ⁻¹)	Massenspektrum
(6a)	1510, 1388, 1113, 1097	190 (M ⁺), 157, 146, 92, 88
(6b)	1500, 1387, 1278	218 (M ⁺), 189, 146, 130, 98
(6c)	1505, 1387, 1278	266 (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%, Kp = 75°C/0.5 Torr, NMR (CDCl₃): δ = 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.

