

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.

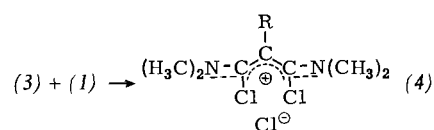
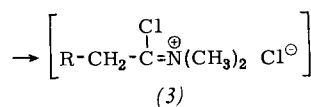
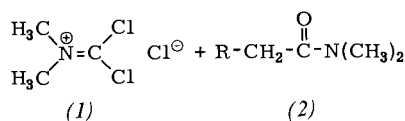
[8] E. Kühle u. B. Anders, Franz. Pat. 1 405 732 (1965); Chem. Abstr. 64, 9603 (1966).

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) |

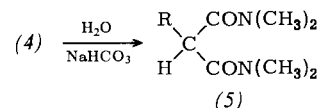
[*] Dipl.-Chem. Z. Janousek und Prof. Dr. H. G. Viehe
Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

[**] 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].

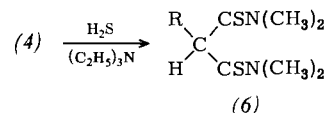
Die Hydrolyse von suspendiertem (4a)–(4d) mit wäßriger NaHCO₃-Lösung unter Rühren (1 Std.) führt zu den Malonsäureamiden (5a)–(5d), die mit CH₂Cl₂ extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Äther umkristallisiert werden können.



| 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.

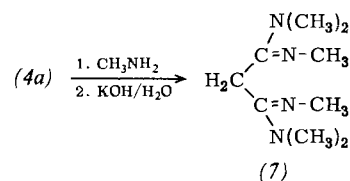
Die Behandlung von (4a)–(4c) mit H₂S in CH₂Cl₂ in Gegenwart eines dreifachen Triäthylamin-Überschusses ergibt die Malonsäurethioamide (6a)–(6c).



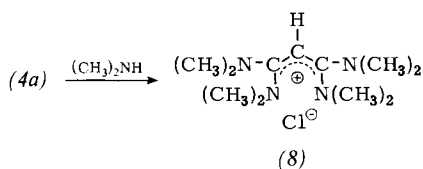
| Verb. | Ausb. (%) | Fp (°C) | NMR (CDCl ₃), δ (TMS=0) (ppm) |
|-------|-----------|---------|---|
| (6a) | 70 | 106–107 | 3.42 u. 3.53 (12 H/2 Singulett), 4.37 (2 H/s) |
| (6b) | 83 | 117–118 | 1.05 (3 H/t), 2.23 (2 H/m), 3.33 u. 3.48 (12 H/2 Singulett), 3.92 (1 H/t) |
| (6c) | 55 | 193 | 3.18 u. 3.52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



Aus (4a) und flüssigem Dimethylamin entsteht dagegen das Tetrakis(dimethylamino)-cyanin (8), das vom Dimethylammoniumchlorid als in Wasser schwerlösliches



Perchlorat, Fp=174°C, abgetrennt werden kann. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt für die Protonen aller N—CH₃-Gruppen nur ein Signal bei δ=3.02 ppm und das Signal des einzelnen Protons bei δ=3.60 ppm; IR(CHCl₃): 1530, 1432, 1400, 1100 cm⁻¹.

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

[1] Immonium-Chemie, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung; H. G. Viehe u. Z. Janousek, Angew. Chem. 83, 614 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

[2] Siehe [1] und H. G. Viehe, Z. Janousek u. M.-A. Defrenne, Angew. Chem. 83, 616 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971); Z. Janousek, Thèse de Doctorat, Louvain 1971; G. de Voghel, Mém. de Licence, Louvain 1971.

[3] H. Bredereck, Chem. Ber. 94, 2278 (1961).

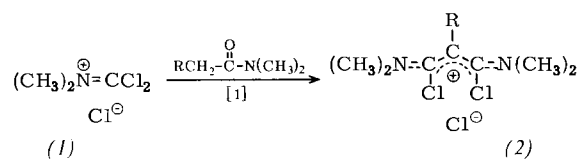
[4] R. Burgada, C. R. Acad. Sci. Paris 258, 1532 (1964).

Reaktion von Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid („Phosgen-Immoniumchlorid“^[**]) mit carbonyl-aktivierten Methylengruppen^[1]

Von Heinz Günter Viehe, Zdenek Janousek und Marie-Agnès Defrenne^[*]

Herrn Professor F. Bohlmann zum 50. Geburtstag gewidmet

Das Immonium-Salz Dichlormethylen-dimethylammoniumchlorid (1) reagiert leicht mit protonischen Verbindungen^[2] unter Substitution eines Chloratoms. So bildet es mit N,N-Dimethylcarbonsäureamiden die neuen, vielseitigen Dichlormalonyl-cyanine (2), was die hohe Reaktivität von (1) gegenüber aktiven Methylengruppen demonstriert^[1].

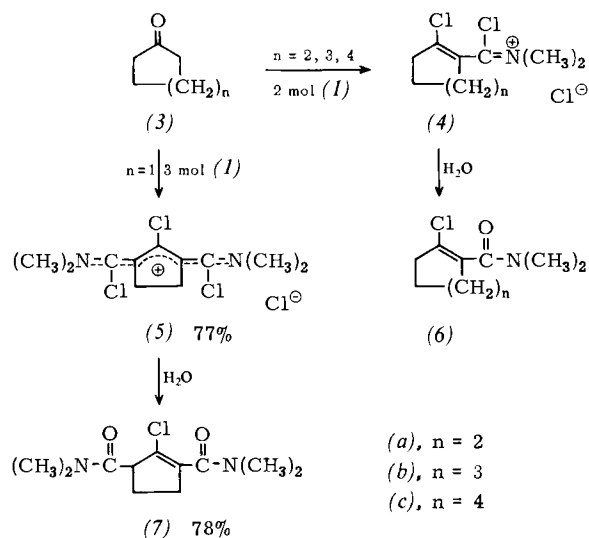


R = H, C₂H₅, C₆H₅, Cl

Wir beschreiben hier eine ähnliche Kondensation von (1) mit carbonyl-aktivierten Methylengruppen wie Cycloalkanonen, Phenylacetone, Acetophenon, Malonsäure-äthylester und Acetylacetaten.

Die Cycloalkanone (3) reagieren mit (1) in siedendem CHCl₃ unter Monokondensation (n=2,3,4) oder unter

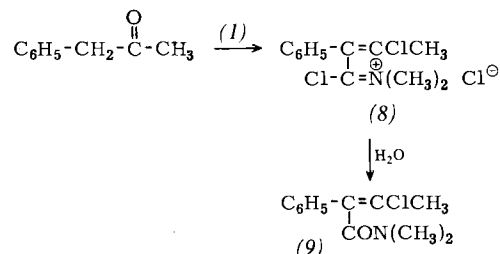
Dikondensation (n=1) zu den Immoniumchloriden (4) bzw. dem Trichlor-pentamethin-cyanin (5). Durch Hydrolyse gehen (4) und (5) in die Amide (6) bzw. das Diamid (7) über. Die Gesamtausbeute an (6a), (6b) bzw. (6c) beträgt 72, 87 bzw. 75%.



| Verb. | Zeit (h) | Kp (°C/Torr) | IR (CHCl ₃) (cm ⁻¹) |
|-------|----------|--------------|---|
| (6a) | 3 | 99–102/0.6 | 1635, 1497, 1445, 1390, 1130, 1270 |
| (6b) | 2 | 130/0.6 | 1630, 1492, 1441, 1391, 1264, 1120 |
| (6c) | 1 | 140/0.6 | 1619, 1480, 1438, 1387, 1262 |

| Verb. | Massenspektrum | NMR (CDCl ₃), δ (TMS=0) (ppm) |
|-------|---------------------------------|---|
| (6a) | 187 (M ⁺), 152, 143 | 1.78 (4 H/m), 2.38 (4 H/m), 3.00 (6 H/s) |
| (6b) | 201 (M ⁺), 166, 93 | 1.80 (6 H/br.), 2.37 (2 H) u. 2.65 (2 H, br.), 3.00 u. 3.05 (6 H/2 Singulets) |
| (6c) | 215 (M ⁺), 180 | 1.62 (8 H, br.), 2.30 u. 2.55 (4 H/2 Multipletts), 3.05 u. 3.08 (6 H/2 Singulets) |

Phenylacetone ergibt mit (1) in siedendem CHCl₃ das erwartete Immoniumchlorid (8), das sofort unter alkalischer Hydrolyse mit 75-proz. Gesamtausbeute in das Acrylamid (9) übergeht; Kp=138°C/0.15 Torr; NMR (CDCl₃): δ=2.17 (3H/s), 2.96 (6H/s), 7.26 ppm (5H/s); IR (CHCl₃): 1630, 1490, 1440, 1390 cm⁻¹; Massenspektrum: 223 (M⁺), 188.



Der besonders reaktionsfähige Acetylessigsäure-äthylester liefert mit (1) entweder das erwartete Monokondensationsprodukt (10), das zum Malonsäurederivat (11) hydrolysiert, oder mit überschüssigem (1) durch Dikondensation und Hydrolyse des α-Pyrone (12). Die Reaktion

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

[**] Handelsname (Aldrich).