

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.

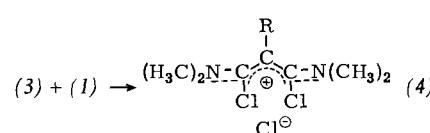
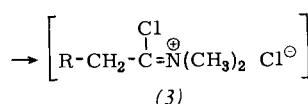
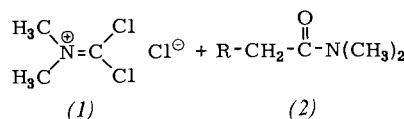
[8] E. Kühle u. B. Anders, Franz. Pat. 1405732 (1965); Chem. Abstr. 64, 9603 (1966).

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)

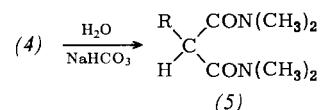
[*] Dipl.-Chem. Z. Janousek und Prof. Dr. H. G. Viehe
Université de Louvain
Laboratoire de Chimie Organique
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

[**] 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-Dielektronophile und eignen sich somit gut zu Cyclisierungsreaktionen^[2].

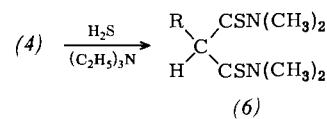
Die Hydrolyse von suspendiertem (4a)–(4d) mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung unter Rühren (1 Std.) führt zu den Malonsäureamiden (5a)–(5d), die mit CH_2Cl_2 extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels aus Äther umkristallisiert werden können.



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.

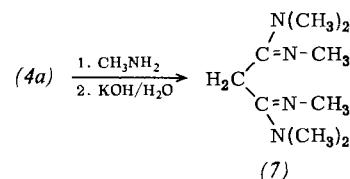
Die Behandlung von (4a)–(4c) mit H_2S in CH_2Cl_2 in Gegenwart eines dreifachen Triäthylamin-Überschusses ergibt die Malonsäurethioamide (6a)–(6c).



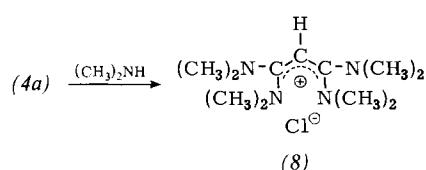
Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	NMR (CDCl_3), δ (TMS = 0) (ppm)
(6a)	70	106–107	3.42 u. 3.53 (12 H/2 Singulets), 4.37 (2 H/s)
(6b)	83	117–118	1.05 (3 H/t), 2.23 (2 H/m), 3.33 u. 3.48 (12 H/2 Singulets), 3.92 (1 H/t)
(6c)	55	193	3.18 u. 3.52 (12 H/2 Singulets), 5.76 (1 H/s), 7.30 (5 H/s)

IR (CHCl_3) (cm^{-1})	Massenspektrum
(6a)	1510, 1388, 1113, 1097
(6b)	1500, 1387, 1278
(6c)	1505, 1387, 1278

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.



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



Perchlorat, $\text{Fp}=174^\circ\text{C}$, abgetrennt werden kann. Das NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigt für die Protonen aller $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen nur ein Signal bei $\delta=3.02$ ppm und das Signal des einzelnen Protons bei $\delta=3.60$ ppm; IR(CHCl_3): 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).

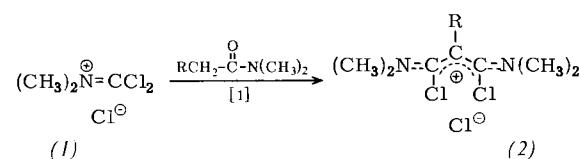
[4] R. Burgada, C. R. Acad. Sci. Paris 258, 1532 (1964).

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^[11].

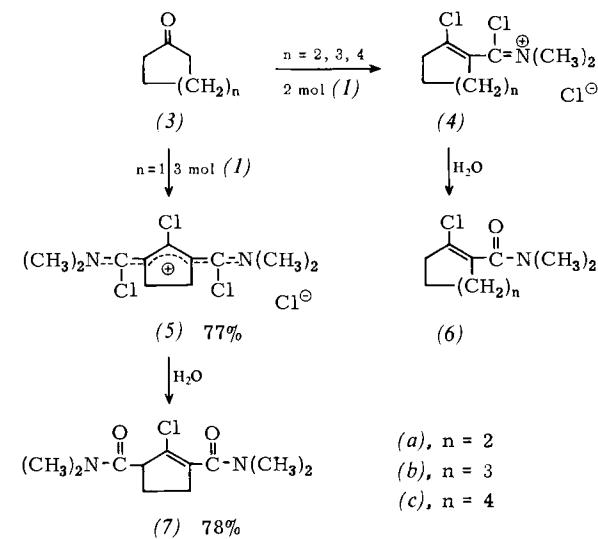


$\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}$

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

Die Cycloalkanone (3) reagieren mit (1) in siedendem CHCl_3 unter Monokondensation ($n=2,3,4$) oder unter

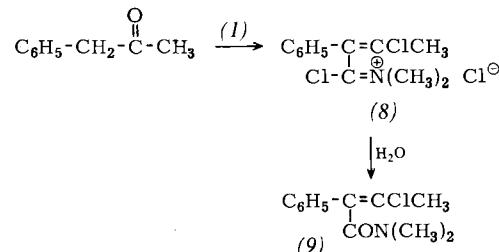
Dikondensation ($n=1$) zu den Immoniumchloriden (4) bzw. dem Trichlor-pentamethin-cyanin (5). Durch Hydrolyse gehen (4) und (5) in die Amide (6) bzw. das Diamid (7) über. Die Gesamtausbeute an (6a), (6b) bzw. (6c) beträgt 72, 87 bzw. 75%.



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 Multiplets), 3.05 u. 3.08 (6 H/2 Singulets)

Phenylaceton ergibt mit (1) in siedendem CHCl_3 das erwartete Immoniumchlorid (8), das sofort unter alkalischer Hydrolyse mit 75-proz. Gesamtausbeute in das Acrylamid (9) übergeht; $\text{Kp}=138^\circ\text{C}/0.15$ Torr; NMR (CDCl_3): $\delta=2.17$ (3H/s), 2.96 (6H/s), 7.26 ppm (5H/s); IR (CHCl_3): 1630, 1490, 1440, 1390 cm^{-1} ; Massenspektrum: 223 (M^+), 188.



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