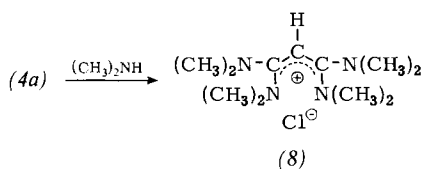


Aus (4a) und flüssigem Dimethylamin entsteht dagegen das Tetrakis(dimethylamino)-cyanin (8), das vom Dimethylammoniumchlorid als in Wasser schwerlösliches



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).

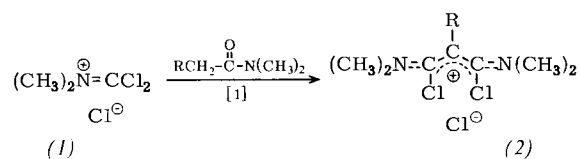
[4] R. Burgada, C. R. Acad. Sci. Paris 258, 1532 (1964).

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].

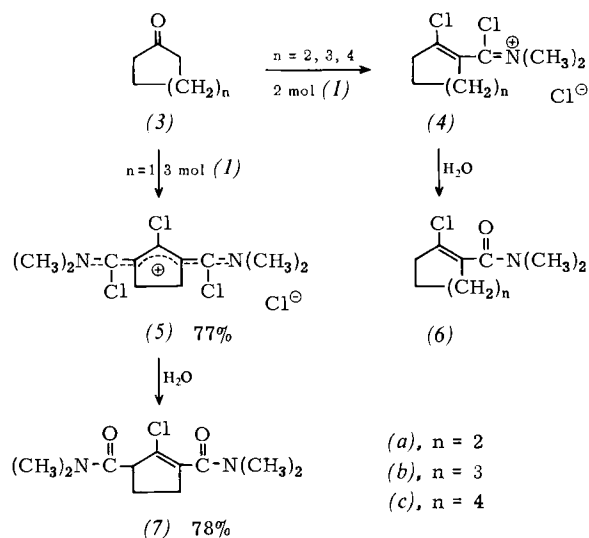


R = H, C₂H₅, C₆H₅, Cl

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

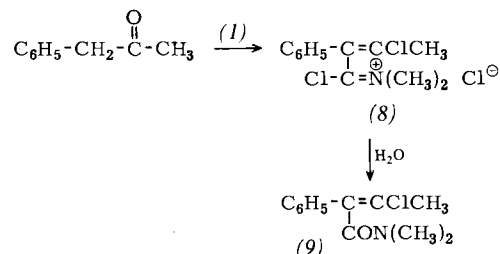
Dikondensation (n=1) zu den Immoniumchloriden (4) bzw. dem Trichlor-pentamethin-cyanin (5). Durch Hydrolyse gehen (4) und (5) in die Amide (6) bzw. das Diamid (7) über. Die Gesamtausbeute an (6a), (6b) bzw. (6c) beträgt 72, 87 bzw. 75%.



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.

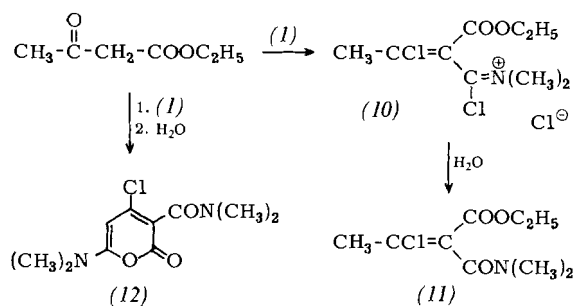


Der besonders reaktionsfähige Acetylessigsäure-äthylester liefert mit (1) entweder das erwartete Monokondensationsprodukt (10), das zum Malonsäurederivat (11) hydrolysiert, oder mit überschüssigem (1) durch Dikondensation und Hydrolyse des α-Pyrone (12). Die Reaktion

[*] 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).

von (1) mit einfachen aliphatischen Ketonen wird derzeit untersucht.



Propion-, Benz- und Phenylacetaldehyd reagierten nur unter Substitution des Sauerstoffs der Carbonylgruppe durch Chlor und wurden nicht weiter geprüft.

Nach den beschriebenen Reaktionen zu urteilen, ist die Verbindung (1) im allgemeinen milder als andere Vilsmeier-Reagentien^[3].

N,N-Dimethyl(2-chlor-1-cyclohexenyl)carboxamid (6a) über das Immonium-Salz (4a)

4.90 g (50 mmol) Cyclohexanon und 17.8 g (110 mmol) (1) werden unter Rühren in 60 ml CHCl_3 3 Std. unter Rückfluß erhitzt, bis (1) sich völlig gelöst hat und die HCl -Entwicklung aufhört. Etwa die Hälfte des Lösungsmittels wird abdestilliert, danach wird unter Rühren eine Mischung aus 40 ml trockenem Äther und 10 ml Petroläther zugefügt. Das als rotes Öl abgeschiedene (4a) kristallisiert; die Kristalle werden gesammelt und mit trockenem Äther gewaschen. Ausbeute 11.8 g (98%); $\text{Fp} = 122\text{--}125^\circ\text{C}$ (Zers.) (CHCl_3); NMR (CDCl_3): δ (TMS=0) = 2.04 (4H/m), 2.80 (4H/m), 4.20 u. 4.29 ppm (6H/2 Singulets). – 6.7 g (27.6 mmol) (4a) werden in 15 ml Wasser mit überschüssigem, festem NaHCO_3 eingetragen. Nach 30 min Rühren wird die Mischung mit CH_2Cl_2 extrahiert, der Extrakt mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand gibt nach Destillation 3.70 g (71%) (6a). (6b) und (6c) lassen sich analog gewinnen.

2-(1-Chloräthyliden)malonsäure-äthylester-*N,N*-dimethylamid (11) und (4-Chlor-6-dimethylamino-3- α -pyronyl)-*N,N*-dimethylcarboxamid (12)

26.4 g (0.163 mol) (1) und 18.0 g (0.138 mol) Acetylessigsäure-äthylester werden 2 Std. unter Rühren in 150 ml Chloroform erhitzt, bis eine klare Lösung vorliegt. Das Zwischenprodukt (10) wird mit einer Suspension von NaHCO_3 in Wasser hydrolysiert. Die Destillation ergibt 7.5 g (27%) (11), $\text{Kp} = 100^\circ\text{C}/0.2$ Torr; NMR (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (3H/t), 2.63 (3H/s), 2.97 u. 3.03 (6H/2 Singulets), 4.25 ppm (2H/q, $J = 7.5$ Hz); IR (Film): 1725, 1680, 1500, 1450, 1400, 1280, 1240, 1190, 1120, 1060, 1030 cm^{-1} . – (12) wird analog aus 8.1 g (50 mmol) (1) und 2.9 g (25 mmol) Acetylessigsäure-methylester dargestellt. Das Rohprodukt wird nach der Hydrolyse mit Äther extrahiert und der Rückstand aus CCl_4 umkristallisiert. $\text{Fp} = 150\text{--}151^\circ\text{C}$, Ausbeute 1.1 g (20%); NMR (CDCl_3): $\delta = 3.11$ (12H/s), 5.37 ppm (1H/s); IR (CHCl_3): 1713, 1630, 1600, 1532, 1411,

[1] Immonium-Chemie, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung; Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

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

[3] J. Žemlička u. Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 2838 (1961).

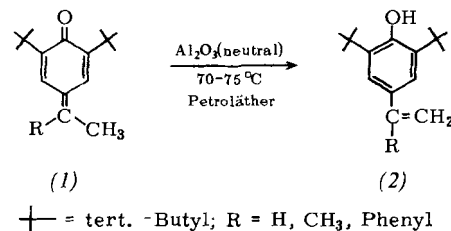
1097 cm^{-1} ; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 370$ nm ($\epsilon = 33\,400$); Massenspektrum: 244 (M^+).

Eingegangen am 8. März 1971 [Z 447c]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Isomerisierung von Chinonmethiden zu Alkenylphenolen^[**]

Von Dietrich Braun und Bertold Meier^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Sauerstoff-Polyradikale^[1] fanden wir eine neue Synthese von sterisch behinderten polymerisierbaren Phenolderivaten durch Isomerisierung von stabilen 2,6-Di-tert.-butyl-benzochinonmethiden (1) zu den entsprechenden Alkenylphenolen (2).



Die Isomerisierung verläuft bei Verwendung von neutralem Aluminiumoxid äußerst schnell und quantitativ. Die Verwendung von saurem Aluminiumoxid ist möglich, führt jedoch nur zu Ausbeuten von 50 bis 60%, weil ein Teil der isomeren Verbindungen als Carboniumionen am Katalysator gebunden bleibt oder unter Oligomerisierung weiterreagiert. Basisches Aluminiumoxid ist als Katalysator nicht geeignet, weil sterisch behinderte Phenole im basischen Medium durch Luftsauerstoff oxidiert werden, so daß bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung schmierige Produkte entstehen. Die Isolierung der Alkenylphenole gelingt ebenfalls nicht, wenn statt Aluminiumoxid Spuren von Protonen- oder Lewis-Säuren eingesetzt werden.

Die Isomerisierungsmethode ist klassischen Verfahren (Dehydratisierung von Carbinolen oder Decarboxylierung substituierter Zimtsäuren)^[1] überlegen, weil die Alkenylphenole sofort sehr rein anfallen.

Arbeitsvorschrift:

1 g (0.00406 mol) 2,6-Di-tert.-butyl-(benzochinon-4-dimethylmethid)^[2], 1 bis 2 g wasserfreies, neutrales Aluminiumoxid und 15 ml Petroläther ($\text{Kp} = 50$ bis 70°C) werden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler unter Stickstoff (Gasblase) im Ölbad (70 bis 80°C) unter Rühren (Magnet-rührer) erhitzt. Die tiefgelbe Farbe des Chinonmethids verschwindet sofort. Die Reaktion ist nach 5 bis 15 min beendet. Man läßt abkühlen, gibt die Mischung zusammen mit dem Aluminiumoxid auf eine Silicagel-Säule und wäscht mit 50 ml wasserfreiem Petroläther nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 0,95 bis 1,0 g (95 bis 100%) 2,6-Di-tert.-butyl-4-isopropenylphenol, $\text{Fp} = 77$ bis 78°C .

Eingegangen am 13. Mai 1971 [Z 442]

[*] Prof. Dr. D. Braun, Dipl.-Ing. B. Meier
Deutsches Kunststoff-Institut
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 6 R

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 41) unterstützt.

[1] D. Braun, R. J. Faust u. B. Meier, Angew. Chem. 80, 407 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 393 (1968).

[2] C. D. Cook u. B. E. Norcross, J. Amer. Chem. Soc. 78, 3797 (1956).