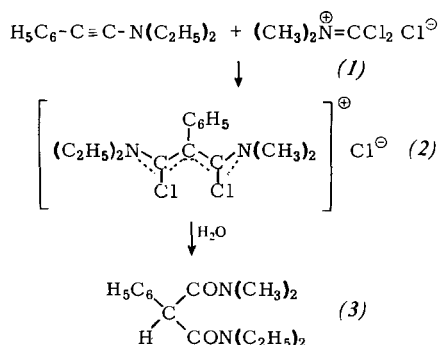


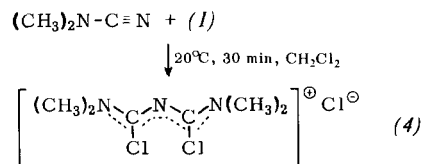
# „Biuret-trichloride“ aus *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid und Dimethylcyanamid<sup>[1]</sup>

Von Zdenek Janousek und Heinz Günter Viehe<sup>[\*]</sup>

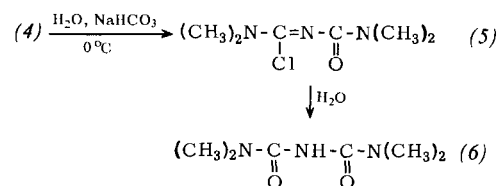
Elektronenreiche Mehrfachbindungen wie in Enaminen<sup>[2]</sup> und Inaminen<sup>[3]</sup> addieren sich begierig an *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid („Phosgenimoniumchlorid“) (1). So liefert Diäthylamino-phenylacetylen mit (1) das 1,3-Dichlor-trimethincyanin (2)<sup>[4]</sup>, welches bei der Hydrolyse das Phenyl-malondiamid-Derivat (3) ergibt.



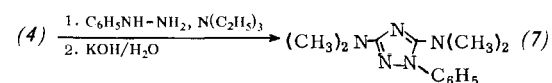
Dialkylcyanamide sind elektronenreiche Nitrile und reagieren mit (1) ähnlich wie Inamine. In fast quantitativer Ausbeute bilden sich die neuen 1,3-Dichlor-2-azatrimethincyanine (4), welche als „Biuret-trichloride“ angesehen werden können.



Unter milden Bedingungen führt die Hydrolyse von (4) zu *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-Dimethyl-*N*<sup>2</sup>-(dimethylcarbamoyl)-chlorformamidin (5) und dann weiter zum erwarteten Biuret-Derivat (6).



Ähnlich wie (2) ist das neue Azacyanin (4) ein vielseitiges bis-elektrophiles Reagens, vor allem für die Synthese von Heterocyclen. So wird mit Phenylhydrazin aus (4) das neue 1,2,4-Triazol-Derivat (7) in 93% Ausbeute gebildet.



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

## *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-dichlor-2-azatrimethincyanin (4)

Zu der bei 20°C gerührten Suspension von 3.00 g (18.5 mmol) (1) in 15 ml trockenem Dichlormethan werden 1.29 g (18.5 mmol) Dimethylcyanamid gegeben. Nach etwa 30 min wird fast vollständig eingedampft und mit 20 ml trockenem Äther versetzt. Es scheiden sich 3.99 g (93%) (4) als farblose Kristalle ab, Fp = 157–161°C (Zers.), die an trockener Luft beständig sind. NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.59 und 3.64 ppm; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 282 nm (ε = 32000).

## *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-Dimethyl-*N*<sup>2</sup>-(dimethylcarbamoyl)-chlorformamidin (5)

2.32 g (10 mmol) (4) in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei 0°C während 2 Std. mit 4 ml Wasser und überschüssigem NaHCO<sub>3</sub> hydrolysiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und fraktioniert. Man erhält 1.26 g (71%) (5). NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.86 und 3.14 ppm (2s); IR (Film): ν = 2925, 1640, 1485, 1438, 1457, 1260 und 1170 cm<sup>-1</sup>; Massenspektrum: 177 (M<sup>+</sup>), 133, 105, 72.

## 3,5-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-1,2,4-triazol (7)

Das Gemisch aus 1.08 g (10 mmol) Phenylhydrazin und 3.4 g Triäthylamin wird innerhalb von 2 Std. zu einer bei Raumtemperatur gerührten Lösung von 1.97 g (8.5 mmol) (4) in 40 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluß wird das auf –10°C abgekühlte Gemisch mit 10 ml konz. Kalilauge behandelt. Danach wird die organische Phase abgetrennt, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das rohe (7) destilliert. (7), Kp = 122°C/0.3 Torr, Ausb. 1.83 g (93%), ist ein farbloses Öl, das beim Abkühlen kristallisiert, Fp = 75–77°C (aus Wasser). NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.75, 2.96 (12 H/2 s.), 7.20–7.70 ppm (5 H/br); IR (Film): ν = 1580, 1545, 1500, 1410, 1376 cm<sup>-1</sup>; Massenspektrum: 231 (M<sup>+</sup>).

Eingegangen am 23. Oktober 1972 [Z 743]

[1] Imonium-Chemie, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: Z. Janousek, J. Collard u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 84, 993 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 917 (1972).

[2] A. G. Cook: Enamines. Dekker, New York 1969.

[3] Übersichten: H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Dekker, New York 1969, Kap. 12; Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).

[4] Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 574 (1971).

## Zum Mechanismus der Spaltung von Diäthyläther mit Alkylolithium-Verbindungen: Unterschiedliche Zersetzungsmechanismen bei α- und β-deuteriertem Diäthyläther<sup>[\*\*]</sup>

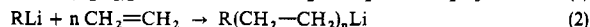
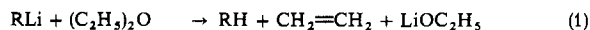
Von Adalbert Maercker und Wolfgang Demuth<sup>[\*]</sup>

Die Zersetzung von Diäthyläther durch Alkylolithium-Verbindungen erfolgt primär nach Gl. (1)<sup>[1]</sup>. Als Mechanismus wurde in Anlehnung an die Befunde beim Dimethyläther

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. W. Demuth  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

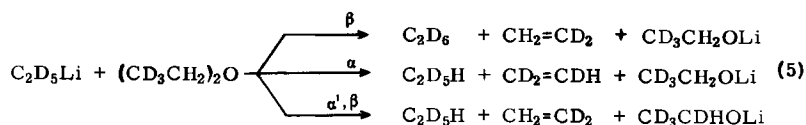
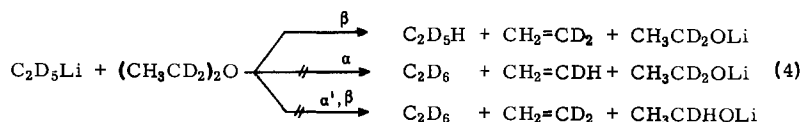
α-Eliminierung diskutiert, jedoch nicht bewiesen<sup>[1]</sup>. Wir haben kürzlich beobachtet, daß schon kurz nach beginnender Zersetzung in der Lösung höhere Alkylolithium-Verbindungen enthalten sind, die sich in einer Sekundärreaktion<sup>[2]</sup> bilden. Dabei schiebt sich das entstandene Äthylen teilweise in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung von noch unverbrauchter Organolithium-Verbindung ein [Gl. (2)].



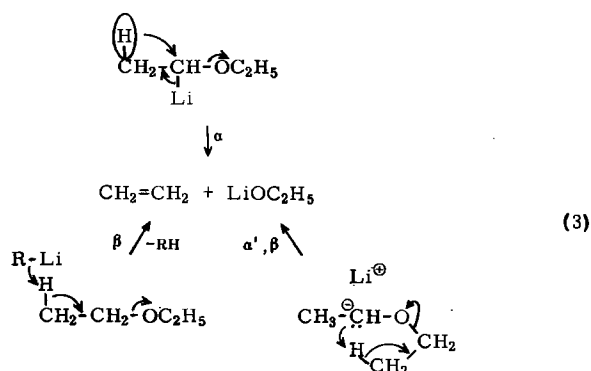
Für die Primärreaktion der Zersetzung von Diäthyläther mit Organometall-Verbindungen kommen prinzipiell drei Mechanismen in Betracht: die  $\alpha$ -Eliminierung wie beim

Es zeigte sich, daß der  $\alpha$ -deuterierte Diäthyläther von Perdeuterioäthyllithium ebenso rasch gespalten wird wie der undeuterierte, und zwar unter  $\beta$ -Eliminierung. Das entstandene Äthylen, das nahezu quantitativ nach Gl. (2) weiterreagiert hatte, mußte ausschließlich  $\text{CH}_2=\text{CD}_2$  gewesen sein, wie aus den verbreiterten Singulett-Signalen bei  $\tau=11.0$  ( $-\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Li}$ ) und 8.7 ( $-\text{CH}_2\text{CD}_2\text{Li}$ ) zu entnehmen war, so daß  $\alpha$ -Eliminierung nicht in Frage kam [Gl. (4)].

Dies bestätigte auch das Massenspektrum der nach der Zersetzung erhaltenen Kohlenwasserstoffe, die zu über 99% aus n-Alkanen mit gerader Anzahl C-Atome und den Moleküllmassen  $[35 + n \cdot 30]$  ( $n=1$  bis 12) bestanden. Die Kohlenwasserstoffe  $C_{12}D_5(C_2D_2H_2)_nH$  bis zum Eikosan ( $n=9$ ) konnten auch gaschromatographisch nachgewiesen



Dimethyl-<sup>[1]</sup> und Methyl-butyl-äther<sup>[1,3]</sup>, die  $\beta$ -Eliminierung wie beim Methyl-2-octyl-äther<sup>[4]</sup> und schließlich die  $\alpha,\beta$ -Eliminierung wie beim Benzyl-äthyl-äther<sup>[5,6]</sup>. Alle drei Mechanismen würden beim Diäthyläther zu den gleichen Reaktionsprodukten führen [Gl. (3)], und es ist daher nicht verwunderlich, daß für diese Ätherspaltung neben  $\beta$ -Eliminierung<sup>[7]</sup> auch primäre Metallierung in  $\alpha$ -Stellung<sup>[8]</sup> diskutiert wird, neuerdings sogar  $\alpha,\beta$ -Eliminierung<sup>[9]</sup>.



Zur Aufklärung des Spaltungsmechanismus haben wir in einer speziell entwickelten Apparatur<sup>[10]</sup> sowohl den spezifisch  $\alpha$ -deutierten Diäthyläther als auch den entsprechenden  $\beta$ -markierten Äther in hoher Reinheit und in Ausbeuten bis zu 80% dargestellt. Um die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, wählten wir als Organometall-Verbindung Perdeuterioäthyllithium, das in unserer Mikroapparatur<sup>[11]</sup> unter Argon direkt im NMR-Röhrchen aus  $C_2D_5Br$  und Lithiumpulver bei  $-35^\circ C$  in  $\alpha$ - und  $\beta$ -deutiertem Diäthyläther dargestellt wurde. Nach der Zersetzung hydrolysierte man und untersuchte die Reaktionsprodukte zusätzlich gaschromatographisch und massenspektrometrisch.

werden. Der nach der Hydrolyse in der wäßrigen Phase enthaltene Alkohol war zweifach deuteriert; das Auftreten von  $\text{CH}_3\text{CDHOLi}$  in nennenswerten Mengen und damit eine  $\alpha,\beta$ -Eliminierung konnte bereits NMR-spektroskopisch ausgeschlossen werden.

Die Spaltung des  $\beta$ -deutierten Diäthyläthers läuft wegen der Isotopeneffekte<sup>[2]</sup> 4- bis 5-mal langsamer ab (4 Monate bei 35°C), wobei gleichzeitig drei Mechanismen zum Zuge kommen [Gl. (5)]. Die Zersetzung erfolgt diesmal überwiegend nach einem  $\alpha'$ , $\beta$ -Mechanismus (55–60%), während die  $\beta$ -Eliminierung mit ca. 35% hier stark in den Hintergrund tritt. Besonders interessant ist der Befund, daß außerdem noch 5–10%  $\alpha$ -Eliminierung eintritt. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß unter etwa zehn nach Gl. (2) in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung eingelagerten Äthylenmolekülen im Durchschnitt eines die Masse 31 ( $\text{CD}_2=\text{CDH}$ ) hat.  $\alpha$ - und  $\alpha'$ , $\beta$ -Eliminierung zusammengekommen dürften etwa doppelt so stark vertreten sein wie die  $\beta$ -Eliminierung, da  $\text{C}_2\text{D}_5\text{H}$  und  $\text{C}_2\text{D}_6$  annähernd im Verhältnis 2:1 gefunden wurden<sup>[12]</sup>.

- [1] K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 185 (1950).
- [2] A. Maercker u. W. Theyssohn, Liebigs Ann. Chem. 747, 70 (1971).
- [3] Vgl. H. Hoberg, Liebigs Ann. Chem. 656, 1 (1962).
- [4] R. L. Letsinger, A. W. Schnizer u. E. Bobko, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5708 (1951).
- [5] G. Wittig u. L. Löhmann, Liebigs Ann. Chem. 550, 260 (1942).
- [6] R. L. Letsinger u. D. F. Pollart, J. Amer. Chem. Soc. 78, 6079 (1956).
- [7] E. Staude u. F. Patat in S. Patai: The Chemistry of the Ether Linkage. Interscience, London 1967, S. 58.
- [8] G. E. Coates, M. L. H. Green u. K. Wade: Organometallic Compounds. Methuen, London 1967, Bd. I, S. 10.
- [9] G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell u. K. Wade: Einführung in die metallorganische Chemie. Enke, Stuttgart 1972, S. 52.
- [10] W. Demuth, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.
- [11] A. Maercker u. K. Weber, Liebigs Ann. Chem. 756, 43 (1972).
- [12] Die quantitative massenspektrometrische Analyse unserer gasförmigen Reaktionsprodukte verdanken wir Fräulein Dr. D. Krauß, Heidelberg.

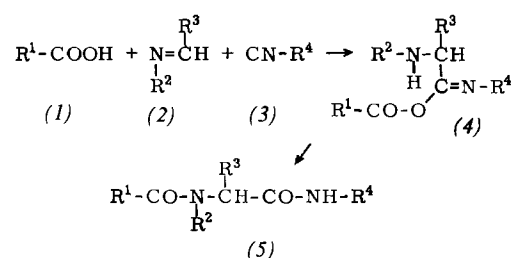
Konkurrenzversuche in 1:1-Gemischen aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -deutერიertem Diäthyläther einerseits – wobei fast ausschließlich der  $\alpha$ -deutერიerte Äther vom Perdeuterioäthyllithium angegriffen wurde – sowie  $\alpha$ - und nicht-deutერიertem Diäthyläther andererseits – wobei beide Äther im gleichen Maße zersetzt wurden – zeigen, daß der undeutერიerte Diäthyläther ebenso wie der  $\alpha$ -deutერიerte unter  $\beta$ -Eliminierung gespalten wird. Die Experimente gestatten allerdings keine Aussagen darüber, ob es sich hier ausschließlich um ionische Vorgänge handelt oder ob auch Radikal-Mechanismen im Spiel sind. Kinetische Messungen sowie Untersuchungen an anderen Äthern sind im Gange.

Eingegangen am 25. Oktober 1972 [Z 744]

### $\alpha$ -Additionsprodukte der Vierkomponenten-Kondensation

Von *Dieter Marquarding*<sup>[\*]</sup>

Bei der Vierkomponenten-Kondensation<sup>[\*\*]</sup> nach Ugi<sup>[1]</sup> reagieren Carbonsäuren (1) und Aldimine (2) mit Iso-



cyaniden (3) zu *N*-Acyl- $\alpha$ -amino-säure-amiden (5). Als Zwischenstufe wird das  $\alpha$ -Additionsprodukt (4) angenommen, das sich irreversibel zu (5) stabilisiert. Wir konnten

solche  $\alpha$ -Additionsprodukte als stabile Verbindungen isolieren.

Die gut zugänglichen<sup>[2]</sup> 1-Isocyano-cycloalkan-carbonsäureester (6) lassen sich leicht zu den wasserlöslichen Salzen (7) verseifen, die auch in Substanz einigermaßen stabil sind<sup>[3]</sup>. Neutralisiert man die basisch reagierende, wäßrige Lösung von (7) in Gegenwart eines Aldimins (2) (z. B. R<sup>2</sup> = Benzyl, R<sup>3</sup> = Isopropyl) mit Mineralsäuren, so erhält man das Produkt (9), wenn es sofort in ein mit Wasser nicht mischbares inertes Lösungsmittel ausgeschüttelt wird. Setzt man (2) erst nach der Neutralisation zu, so entsteht (9) nicht.

Die freie 1-Isocyano-carbonsäure (8) konnte nicht isoliert werden, doch ist es plausibel anzunehmen, daß sie intermediär gebildet wird und die Vierkomponenten-Konden-

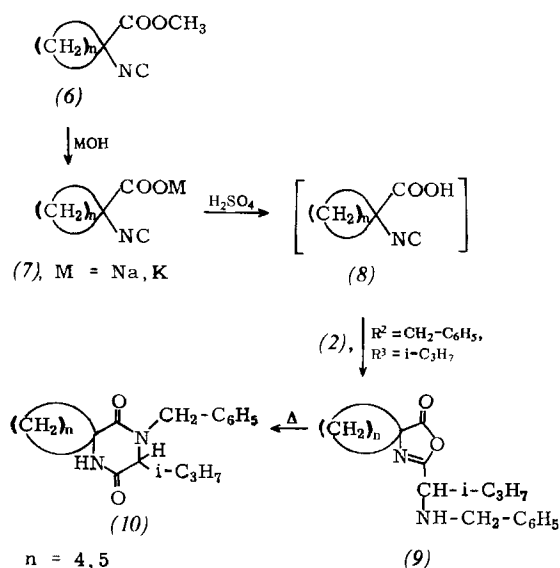


Tabelle 1. Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (9) und (10).

Verb. Fp [°C]	Ausb. [%]	NH	IR [cm <sup>-1</sup> ] Azlacton	C=N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> —Ph	<sup>1</sup> H-NMR, δ [ppm] CH—iPr		Ring NH	CH(Me) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
(9), n = 4 61–63 [a]	15	3305	1865 (s) 1815 (st) 1770 (s)	1665 (st)	7.32 (s) 5 H	3.76 [b] J <sub>gem</sub> = 13.0 2 H	3.18 6.7 (d) 1 H	1.96, 2.07 (m) 10 H		(s)	1.00, 0.93, 6.5 (d), 6.5 (d) 6 H
(9), n = 5 66.5–68 [a]	77	3290	1812 (Sch) 1815 (st) 1885 (s)	1670 (st)	7.31 (s) 5 H	3.78 [b] J <sub>gem</sub> = 13.0 2 H	3.19, 6.7 (d) 1 H	1.70, 2.00 (m) 12 H		(s)	1.19, 0.96 6.5 (d), 6.5 (d) 6 H
Verb. Fp [°C]	Ausb. [%]	NH	IR [cm <sup>-1</sup> ] C=O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NH	CH <sub>2</sub> Ph	<sup>1</sup> H-NMR, δ [ppm] CH—iPr		Ring	CH(Me) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
(10), n = 4 144 [c]	90	3190 (br.)	1675 (st) 1645 (st)	7.24 (s) 5 H	≈ 7.75 (br.) 1 H	5.48, 3.90, 3.71 J <sub>gem</sub> = 15.0 1 H			≈ 1.8, (m) 9 H	≈ 2.2	1.13, 1.00 7.0 (d), 7.0 (d) 6 H
(10), n = 5 170–173 [c]	90	3200 (br.)	1675 (st) 1655 (st) 1638 (st)		7.27 (s) 6 H	5.47; 3.92, 3.72, J <sub>gem</sub> = 15.0 1 H			≈ 1.6, (m) 11 H	≈ 2.2	1.13, 1.00 6.9 (d), 6.9 (d) 6 H

[a] Aus Petroläther.

[b]  $\delta$ -Wert, um den sich das AB-Quartett gruppiert. Der Abstand der inneren Linien beträgt 3.5 Hz.  $J_{gem}$  ist von der Größenordnung  $\Delta\delta$ .

[c] Aus Methanol.

[\*] Dr. D. Marquarding

Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk

[\*\*] Zu vier Komponenten kommt man, wenn man das Aldimin als Produkt aus Aldehyd und Amin aufzählt.

sation mit dem Aldimin (2) eingeht. Das  $\alpha$ -Additionsprodukt muß hier das Azlacton (9) sein. Die physikalischen Daten<sup>[4]</sup> (Tabelle 1) sind mit dieser Struktur vereinbar. Die Acylierung zu (10) (Tabelle 1) findet erst in der