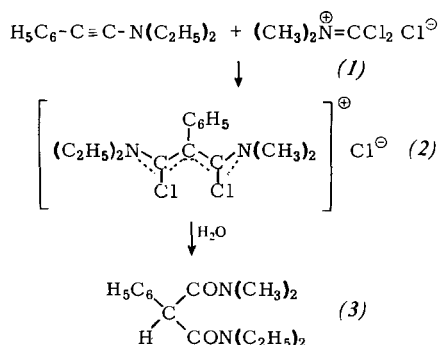


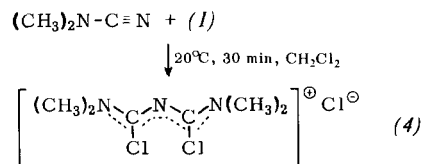
# „Biuret-trichloride“ aus *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid und Dimethylcyanamid<sup>[1]</sup>

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

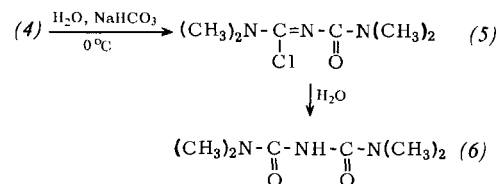
Elektronenreiche Mehrfachbindungen wie in Enaminen<sup>[2]</sup> und Inaminen<sup>[3]</sup> addieren sich begierig an *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorid („Phosgenimoniumchlorid“) (1). So liefert Diäthylamino-phenylacetylen mit (1) das 1,3-Dichlor-trimethincyanin (2)<sup>[4]</sup>, welches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



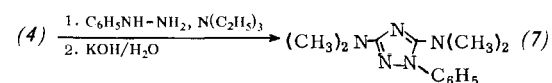
Dialkylcyanamide sind elektronenreiche Nitrile und reagieren mit (1) ähnlich wie Inamine. In fast quantitativer Ausbeute bilden sich die neuen 1,3-Dichlor-2-azatrimethincyanine (4), welche als „Biuret-trichloride“ angesehen werden können.



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/<sup>2</sup> 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.