

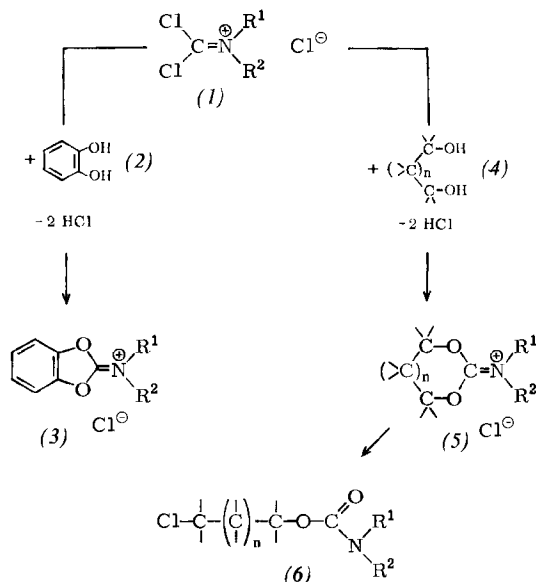
- [2] M. Wieber u. W. R. Hoos, *Monatsh. Chem.* 101, 776 (1970).
 [3] M. L. Lopez, M.-T. Boisdon u. J. Barrans, *C. R. Acad. Sci. Paris C* 275, 299 (1972).
 [4] D. Hellwinkel u. H. J. Wilfinger, *Chem. Ber.* 103, 1056 (1970).
 [5] H. Germa, M. Sanchez, R. Burgada u. R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 612.
 [6] Thermal Analyzer Mod. 990, Du Pont.

Synthese von Chloralkyl-carbamaten aus Diolen und Phosgenimonium-Salzen^[1]

Von Brigitte LeClef, Jacques Mommaerts, Bernard Stelander und Heinz Günter Viehe^[*]

(Dichlormethylen)ammonium-chloride („Phosgenimonium-Salze“) (1) reagieren mit *o*-Dihydroxybenzol (2) zu 1,3-Benzodioxol-2-ylidenammonium-chloriden (3)^[2]. Wir fanden jetzt, daß aliphatische Diöle (4) mit (1) über die thermisch unbeständigen Imoniumchloride (5) zu Chloralkyl-carbamat (6) reagieren. Hohe Ausbeuten erhält man im allgemeinen mit symmetrischen 1,2-, 1,3- oder 1,4-Diolen (Tabelle 1). Chloralkyl-carbamate waren bisher nur durch vielstufige Synthesen mit Phosgen, Isocyaniden oder Carbamoyl-halogeniden zugänglich^[4-6].

Bei der Umsetzung von Pinakol (2,3-Dimethylbutan-2,3-diol) mit (1) bleibt die Reaktion auf der Stufe (5) stehen. (5) ist in diesem Falle thermisch beständig, vermutlich weil das Chlorid-Ion infolge sterischer Hinderung den Ring nicht anzugreifen und zu öffnen vermag. Dem entspricht, daß man aus *cis*-Cyclohexan-1,2-diol das *trans*-2-Chlorcyclohexyl-carbamat erhält, und daß unsymmetrische Diöle bevorzugt die Produkte liefern, deren Bildung durch Angriff des Chlorid-Ions auf der am wenigsten behinderten Seite des Ringes in (5) erklärt werden kann (Tabelle 2).



Am Stickstoff unsubstituierte Chloralkyl-carbamate (6), $R^1 = R^2 = H$, erhält man aus Diolen und Chlorcyan in Gegenwart von HCl ^[3], und entsprechend bilden sich Chloralkyl-carbamate mit sekundärem Stickstoffatom (6), $R^2 = H$, aus Isocyanid-dichloriden und HCl , vermutlich ebenfalls über eine Zwischenstufe vom Typ (5)^[7] (Tabelle 3).

Arbeitsvorschriften:

Synthese von 2-Chloräthyl-*N,N*-dimethylcarbamate: 3.1 g (0.05 mol) Glykol werden bei 25°C zu einer gerührten Suspension von 8.1 g (0.05 mol) (1) in Dichlormethan ge-

Tabelle 1. Aus Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammonium-chlorid (1) und symmetrischen Diolen synthetisierte Chloralkyl-*N,N*-dimethylcarbamate $R-O-C(=O)-N(CH_3)_2$.

Diol	Reaktionsbedingungen	Carbamat R	Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	NMR ($CDCl_3$, TMS=0) δ (ppm)
Äthylenglykol	25°C	$Cl-(CH_2)_2[4]$	100	90/13	2.98 (6H, s); 3.74 (2H, t); 4.32 (2H, t)
<i>cis</i> -Cyclohexan-1,2-diol	CH_2Cl_2 , 30 min Sieden	<i>trans</i> -2-Chlorcyclohexyl	92	80/0.5	1.00–2.42 (8H, m); 2.98 (6H, s); 3.60–4.40 (1H, m); 4.38–5.92 (1H, m)
$(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$	25°C	$(CH_3)_2C(CH_2Cl)-CH_2$	95	102–110/13	1.02 (6H, s); 2.98 (6H, s); 3.36 (2H, s); 4.00 (2H, s)
$CH_2(CH_2OH)_2$	25°C	$Cl-(CH_2)_3$	96	100–105/13	2.08 (2H, q); 2.96 (6H, s); 3.64 (2H, t); 4.24 (2H, t)
$CH_2[CH(CH_3)OH]_2$	25°C	$CH_3-CHCl-CH_2-(CH_3)$	90	100/13	1.22 (3H, d); 1.50 (3H, d); 2.98 (6H, s); 4.18 (1H, m); 5.00 (1H, m)
$HO-(CH_2)_4-OH$	CH_2Cl_2 , 30 min Sieden	$Cl-(CH_2)_4$	40	100–102/13	1.58–2.10 (4H, m); 2.98 (6H, s); 3.64 (2H, m); 4.18 (2H, m)

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

tropft. Man rührt, bis sich (1) vollständig gelöst hat. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird destilliert. Man erhält 7.5 g (ca. 100%) 2-Chloräthyl-*N,N*-dimethylcarbamate.

Tabelle 2. Aus Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammonium-chlorid (1) und unsymmetrischen Diolen bei 25°C synthetisierte Chloralkyl-*N,N*-dimethylcarbamate R—O—C(=O)—N(CH₃)₂.

Diol	Carbamate R	Gesamt-ausb. (%)	Isomeren-verhältnis	Kp (°C/Torr)	NMR (CDCl ₃ , TMS = 0) δ (ppm)
C ₂ H ₅ —CH(OH)—CH ₂ OH	C ₂ H ₅ —CH(CH ₂ Cl)	86	90:10	107/17	0.96 (3 H, t); 1.70 (2 H, q); 2.98 (6 H, s); 3.68 (2 H, d); 4.82 (1 H, q)
	C ₂ H ₅ —CHCl—CH ₂				0.96 (3 H, t); 1.72 (2 H, q); 2.98 (6 H, s); 4.22 (3 H, m)
CH ₃ —CH(OH)—(CH ₂) ₂ OH	Cl—(CH ₂) ₂ —CH(CH ₃)	90	82:18	115/20	1.28 (3 H, d); 2.05 (2 H, q); 2.98 (6 H, s); 3.62 (2 H, t); 5.02 (1 H, q)
	CH ₃ —CHCl—(CH ₂) ₂				1.58 (3 H, d); 2.05 (2 H, q); 2.98 (6 H, s); 4.04–4.52 (3 H, m)

Tabelle 3. Aus Alkylisocyanid-dichloriden und symmetrischen Diolen synthetisierte Chloralkyl-*N*-alkylcarbamate R—O—C(=O)—NHR¹.

Diol	Reaktionsbedingungen	R	Carbamate R ¹	Ausb. (%)	NMR (CDCl ₃ , TMS = 0) δ (ppm)
Äthylenglykol	25°C	Cl—(CH ₂) ₂ [5]	CH ₃	100	2.87 (3 H, s); 3.75 (2 H, t); 4.40 (2 H, t); 5.17 (1 H, m)
CH ₂ (CH ₂ OH) ₂	25°C	Cl—(CH ₂) ₃ [6]	CH ₃	100	2.10 (2 H, q); 2.80 (3 H, s); 3.66 (2 H, t); 4.23 (2 H, t); 5.45 (1, m)
(CH ₃) ₂ C(CH ₂ OH) ₂	CH ₂ Cl ₂ , 15 min Sieden	(CH ₃) ₂ C(CH ₂ Cl)—CH ₂	CH ₃	95	1.00 (6 H, s); 2.70 (3 H, s); 3.42 (2 H, s); 3.92 (2 H, s); 5.47 (1 H, m)
Äthylenglykol	CH ₂ Cl ₂ , 15 min Sieden	Cl—(CH ₂) ₂	C ₆ H ₁₁	98	1.07–2.17 (10 H, m); 3.50 (1 H, m); 3.70 (2 H, t); 4.33 (2 H, t); 5.17 (1 H, m)

Synthese von 3-Chlorpropyl-*N*-methylcarbamate: 1.14 g (0.015 mol) 1,3-Propandiol werden bei 25°C zu einer gerührten, mit HCl gesättigten Lösung von 1.70 g (0.015 mol) Methylisocyanid-dichlorid in Dichlormethan getropft. Man rührt noch 30 min und dampft dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand ist 2.26 g (ca. 100%) praktisch reines 3-Chlorpropyl-*N*-methylcarbamate.

Eingegangen am 29. Januar 1973 [Z 797a]

[1] 7. Mitteilung über Imonium-Chemie. · 6. Mitteilung: Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 85, 90 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 74 (1973).

[2] H. G. Viehe u. J. Janousek, Angew. Chem. 83, 614 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 573 (1971).

[3] R. W. Addor, J. Org. Chem. 29, 738 (1964).

[4] A. P. Sineokov u. G. E. Kholodenko, Zh. Org. Khim. 4 (9), 1661 (1968).

[5] J. I. Jones, J. Chem. Soc. 1957, 2735.

[6] J. S. Pierce, J. Amer. Chem. Soc. 50, 241 (1928).

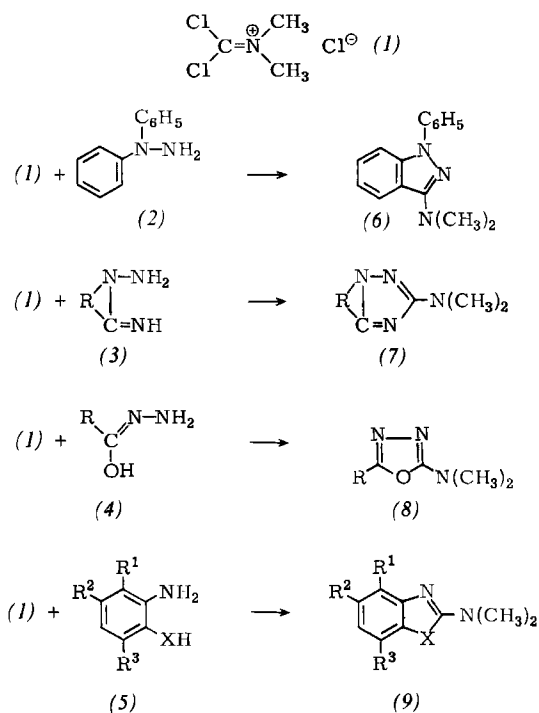
[7] T. Mukaiyama, T. Fujisawa u. T. Hyugaji, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 687 (1962).

Heterocyclen aus Verbindungen mit zwei nucleophilen Zentren und Phosgenimonium-Salzen^[1]

Von Françoise Hervens und Heinz Günter Viehe^[*]

N-(Dichlormethylen)-*N,N*-dimethylammonium-chlorid („Phosgenimonium-chlorid“) (1) besitzt drei sehr bewegliche Chloratome und eignet sich daher als Ausgangsmaterial für Kondensationsreaktionen^[2–6]. Wir fanden jetzt,

daß (1) mit Dinucleophilen wie unsymmetrisch substituierten Arylhydrazinen (2), Amidrazonen (3), Hydraziden (4) oder *o*-Phenylen-Derivaten (5) leicht und mit hohen Ausbeuten zu Indazolen (6), Triazolen (7), Oxadiazolen (8) und Benzoxazolen (9), X=O, oder Benzthiazolen (9), X=S, reagiert. Zwischenprodukte wurden nicht isoliert, doch wurde der Reaktionsverlauf bis zur vollständigen



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