

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).

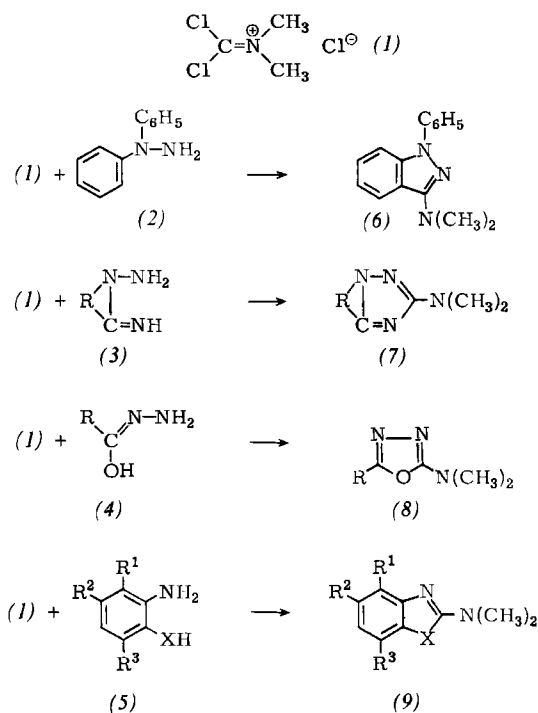
[7] T. Mukaiyama, T. Fujisawa u. T. Hyugaji, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 687 (1962).

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)

Tabelle 1. Aus (1) und Dinucleophilen synthetisierte Heterocyclen.

| Produkt | Ausb. (%) | Fp (°C) Kp (°C/Torr) | NMR (CDCl ₃ , TMS=0) δ (ppm) |
|--|-----------|-------------------------|--|
| (6) | 83 | 150/0.1 | 7.4 (9H, m); 3.1 (6H, s) |
| (7), R = —S—CH=C(CH ₃)— | 93 | 70–73 | 6.35 (1H, s); 3.1 (6H, s); 2.5 (3H, s) |
| (7), R = —C ₆ H ₄ —CH ₂ —(1,2) | 89 | 106–108 | 6.8–7.8 (6H, 2m); 3.06 (6H, s) |
| (8), R = —CH ₃ | 90 | 100/0.1 | 2.4 (3H, s); 3.1 (6H, s) |
| (8), R = —CH ₂ —C ₆ H ₅ | 93 | 75–76 | 7.3 (5H, s); 4.0 (2H, s); 3.0 (6H, s) |
| (8), R = 4-Pyridyl | 95 | 118–120 | 3.2 (6H, s); 7.8–8.5 (4H, m) |
| (9), X = O, R ¹ = R ² = R ³ = H | 81 | 90–91 | 7.3 (4H, m); 3.1 (6H, s) |
| (9), X = S, R ¹ = R ² = R ³ = H [a] | 70 | 87 | 7.0 (4H, m); 3.1 (6H, s) |
| (9), X = O, R ¹ = R ² = H, R ³ = NO ₂ | 74 | 164 | 7.0–8.0 (3H, 2m); 3.16 (6H, s) |
| (9), X = O, R ¹ = H, R ² = NO ₂ , R ³ = Cl | 71 | 163 | 7.8–7.9 (2H, m); 3.2 (6H, s) |
| (9), X = O, R ¹ = R ² = R ³ = Cl | 60 | 139–140 | 7.03 (1H, s); 3.23 (6H, s) |

[a] Diese Verbindung wurde auch synthetisiert von K. Nagarajan u. V. Range Rao, Indian J. Chem. 7, 964 (1969).

digen Bildung des Heterocyclus NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Strukturen aller Produkte wurden IR-, NMR- und massenspektrometrisch gesichert.

Phosgenimonium-Salze sind damit für Heterocyclen-Synthesen mindestens ebenso nützlich wie die mit ihnen verwandten Thioformamidchloride^[7], die den Nachteil haben, daß sie entweder HCl oder HSR eliminieren können.

Arbeitsvorschriften:

Synthese von (6): 1 mol (1) und 1 mol (2) werden in Chloroform unter Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhört (2 h). Man dampft das Lösungsmittel ab, behandelt den Rückstand mit 2N KOH, extrahiert das Gemisch mit Methylenchlorid, trocknet den Extrakt über Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird bei 0.1 Torr destilliert.

Synthese der Verbindungstypen (7) und (9): 1 mol (1) und 1 mol (3), (4) oder (5) werden in Chloroform unter Rückfluß erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhört (1 bis 2 h). Man dampft das Lösungsmittel ab, wäscht den Rückstand mit Äther und behandelt ihn mit 2N KOH. Das Gemisch wird mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit.

Eingegangen am 29. Januar 1973 [Z 797b]

[1] 8. Mitteilung über Imonium-Chemie. – 7. Mitteilung: B. LeClef, J. Mommaerts, B. Stelander u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 85, 445 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 5 (1973).

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

[3] H. G. Viehe, Z. Janousek u. M. A. Deffrenne, Angew. Chem. 83, 616 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 575 (1971).

[4] H. G. Viehe, Th. van Vyve u. Z. Janousek, Angew. Chem. 84, 991, 993 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 916 (1972).

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

[6] Z. Janousek, Dissertation, Univ. Louvain 1972.

[7] H. Eilingsfeld u. L. Möbius, Chem. Ber. 98, 1293 (1965).

Bildung von 1,2,4-Triazolin-5-onen aus tert.-Butylnitroacetylen und Phenylhydrazinen^[1]

Von Cécile Derycke, Volker Jäger,
Jean Paul Putzeys, Maurice van Meerssche
und Heinz Günter Viehe^[*]

Elektronen-arme Nitroacetylene^[2] reagieren mit Aminen zu β-Nitroalkenylaminen (2) und mit Hydrazinen zu β-Nitroalkylidenhydrazinen (3). Überraschend fanden wir, daß die Umsetzung von tert.-Butylnitroacetylen (1) mit Phenylhydrazin (4a) in Äther bei 0°C unter Abspaltung von Wasser zu einem neuen Kondensationsprodukt (5a) führt.

Tabelle 1. Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen.

| Produkt | Ausb. (%) | Fp (°C) | IR (cm ⁻¹) | NMR (TMS=0) δ(ppm) |
|---------|-----------|---------|------------------------|---|
| (5a) | 88 | 86–87 | 2265 | 1.25 (9H, s); 6.7, 7.15 (5H, m); 8.22 (1H, s) |
| (6a) | 62 | 59–60 | 2195 | 1.25 (9H, s); 7.25 (5H, m); 8.25 (1H, s) |
| (7a) | 71[a] | 209 | 1690 | 1.4 (9H, s); 7.4, 7.9 (5H, m); 12.1 (1H, s) |
| (7b) | 73[a] | 271 | 1710 | 1.4 (9H, s); 7.9 (4H, s); 11.7 (1H, s) |
| (7c) | 87[a] | 220 | 1685 | 1.4 (9H, s); 2.3 (3H, s); 7.15, 7.85 (4H, m); 12.1 (1H, s) |

[a] Aus (1) und (4).

[*] C. Derycke, Dr. V. Jäger und Prof. Dr. H. G. Viehe
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)
J. P. Putzeys und Prof. Dr. M. van Meerssche
Laboratoire de Chimie Physique, Université de Louvain
Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)