

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	Carbamat R	Gesamt-ausb. (%)	Isomeren-verhältnis	K _p (°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 (3H, t); 1.70 (2H, q); 2.98 (6H, s); 3.68 (2H, d); 4.82 (1H, q)
	C ₂ H ₅ —CHCl—CH ₂				0.96 (3H, t); 1.72 (2H, q); 2.98 (6H, s); 4.22 (3H, m)
CH ₃ —CH(OH)—(CH ₂) ₂ OH	Cl—(CH ₂) ₂ —CH(CH ₃)	90	82:18	115/20	1.28 (3H, d); 2.05 (2H, q); 2.98 (6H, s); 3.62 (2H, t); 5.02 (1H, q)
	CH ₃ —CHCl—(CH ₂) ₂				1.58 (3H, d); 2.05 (2H, q); 2.98 (6H, s); 4.04–4.52 (3H, m)

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

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

*Synthese von 3-Chlorpropyl-*N*-methylcarbamat:* 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 führt noch 30 min und dampft dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand ist 2.26 g (ca. 100%) praktisch reines 3-Chlorpropyl-*N*-methylcarbamat.

Eingegangen am 29. Januar 1973 [Z 797a]

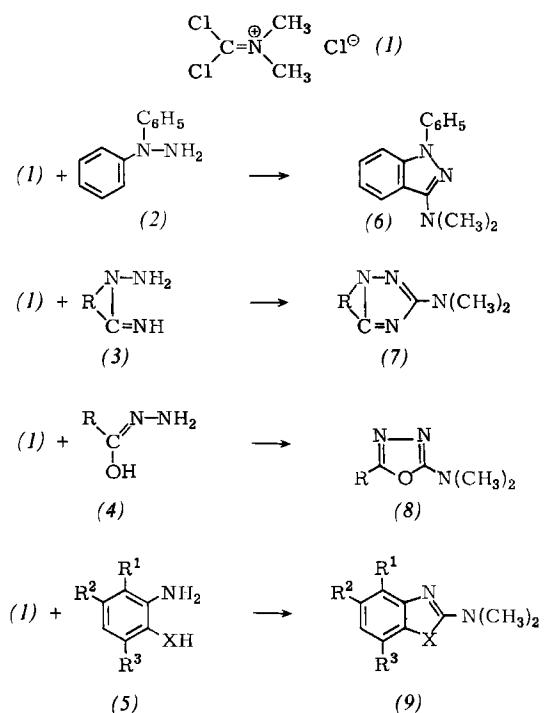
- [1] 7. Mitteilung über Imonium-Chemie. 6. Mitteilung: *Z. Janousek u. H. G. Viehe*, Angew. Chem. 85, 90 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 74 (1973).
[2] *H. G. Viehe u. J. Janousek*, Angew. Chem. 83, 614 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 573 (1971).
[3] *R. W. Addor*, J. Org. Chem. 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), Amidrazenen (3), Hydraziden (4) oder *o*-Phenylene-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 vollständi-



[*] 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 (9 H, m); 3.1 (6 H, s)
(7), R = —S—CH=CH—C(CH ₃)—	93	70–73	6.35 (1 H, s); 3.1 (6 H, s); 2.5 (3 H, s)
(7), R = —C ₆ H ₄ —CH ₂ —(1,2)	89	106–108	6.8–7.8 (6 H, 2 m); 3.06 (6 H, s)
(8), R = —CH ₃	90	100/0.1	2.4 (3 H, s); 3.1 (6 H, s)
(8), R = —CH ₂ —C ₆ H ₅	93	75–76	7.3 (5 H, s); 4.0 (2 H, s); 3.0 (6 H, s)
(8), R = 4-Pyridyl	95	118–120	3.2 (6 H, s); 7.8–8.5 (4 H, m)
(9), X = O, R ¹ = R ² = R ³ = H	81	90–91	7.3 (4 H, m); 3.1 (6 H, s)
(9), X = S, R ¹ = R ² = R ³ = H [a]	70	87	7.0 (4 H, m); 3.1 (6 H, s)
(9), X = O, R ¹ = R ² = H, R ³ = NO ₂	74	164	7.0–8.0 (3 H, 2 m); 3.16 (6 H, s)
(9), X = O, R ¹ = H, R ² = NO ₂ , R ³ = Cl	71	163	7.8–7.9 (2 H, m); 3.2 (6 H, s)
(9), X = O, R ¹ = R ² = R ³ = Cl	60	139–140	7.03 (1 H, s); 3.23 (6 H, 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 2 N 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 2 N 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.-Butyl-nitroacetylen 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 (9 H, s); 6.7, 7.15 (5 H, m); 8.22 (1 H, s)
(6a)	62	59–60	2195	1.25 (9 H, s); 7.25 (5 H, m); 8.25 (1 H, s)
(7a)	71 [a]	209	1690	1.4 (9 H, s); 7.4, 7.9 (5 H, m); 12.1 (1 H, s)
(7b)	73 [a]	271	1710	1.4 (9 H, s); 7.9 (4 H, s); 11.7 (1 H, s)
(7c)	87 [a]	220	1685	1.4 (9 H, s); 2.3 (3 H, s); 7.15, 7.85 (4 H, m); 12.1 (1 H, 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)