

ANGEWANDTE CHEMIE

85. Jahrgang 1973
Heft 19
Seite 837–876

Die Chemie der Dichlormethylen-ammoniumsalze^[1] („Phosgen-Imoniumsalze“)

Von Heinz Günter Viehe und Zdenek Janousek^[*]

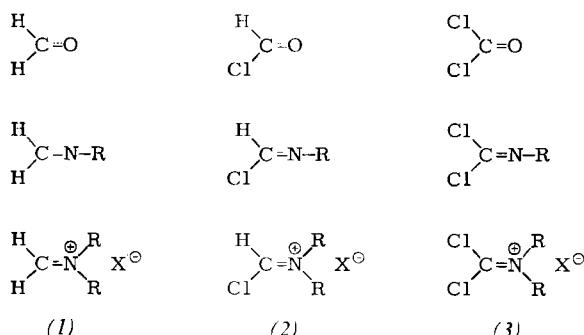
Herrn Professor Heinrich Hellmann gewidmet

Dichlormethylen-ammoniumsalze, speziell Dichlormethylen-dimethyl-ammoniumchlorid, sind einzig als stabile, aber reaktionsfähige Synthese-Bausteine. Sie enthalten drei bewegliche Chloratome, die durch eine Aminogruppe am selben Kohlenstoffatom aktiviert sind. Diese Salze können als chlorierte Vilsmeier- oder Mannich-Reagentien angesehen werden und haben somit einen höheren Oxidationszustand. Ähnlich wie bei der Mannich- oder Vilsmeier-Reaktion kondensiert dabei der Kohlenstoff als Elektrophil unter Bildung von C—C- oder C—Heteroatom-Bindungen in einer Vielfalt, die noch lange nicht ausgeschöpft ist.

1. Einführung

Während die Chemie des Formaldehyds, des instabilen Formylchlorids, des Phosgens und ihrer Imine^[2] gut entwickelt ist, blieben von den zugehörigen Ammoniumsalzen die Dichlormethylen-ammoniumsalze (3) bis zu Beginn unserer Arbeiten (1969) fast vergessen, obwohl der erste Vertreter, nämlich das *N,N*-Diäthyl-*N*-dichlormethylenammoniumchlorid, schon 1959 beschrieben wurde^[3].

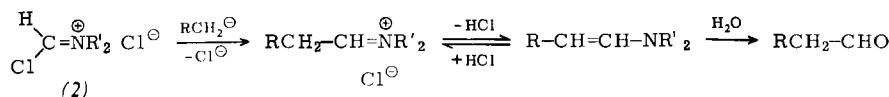
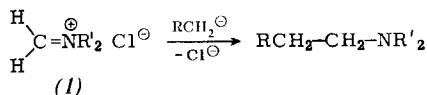
Diese Vernachlässigung ist um so überraschender, als die große Reaktionsfähigkeit der Methylen-ammoniumsalze^[4] (1) schon lange durch die Mannich-Reaktion^[5] bekannt ist. Auch die Chlormethylen-ammoniumsalze – Vilsmeier-Haack-Reagens^[6a–6d] [(2), $X^\ominus = PO_2Cl_2^\ominus$] und Arnold-Reagens^[6e, 6f] [(2), $X^\ominus = Cl^\ominus$] – werden seit langem angewendet, auch wenn die Aufklärung ihrer Strukturen zum Teil erst vor wenigen Jahren gelang^[6g, 6h, 7].



Mannich-Reagentien (1) als Methylen-ammoniumsalze reagieren mit Nucleophilen unter Aminomethylierung^[5]. Die Vilsmeier-Haack- und Arnold-Reagentien (2) als Chlormethylen-ammoniumsalze liefern entsprechende Iminiumverbindungen und vor allem (durch deren Hydrolyse) Aldehyde.

Dichlormethylen-ammoniumsalze mit tertiärem Stickstoff sind relativ leicht erhältlich und befinden sich zum Teil

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

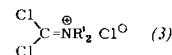


sogar schon im Handel^[14]. Aus Dichlormethylenamin und Chlorcyan lassen sich zumindest *in situ* auch Dichlormethylen-ammoniumsalze mit sekundärem und primärem Stickstoff darstellen [vgl. (18) bzw. (19) in Abschnitt 2]. Allgemein sind diese Salze stark elektrophile Reagenzien, die sich mit den Methylen- und Chlormethylen-ammoniumsalzen (Mannich- bzw. Vilsmeier-Haack- und Arnold-Reagentien) vergleichen lassen.

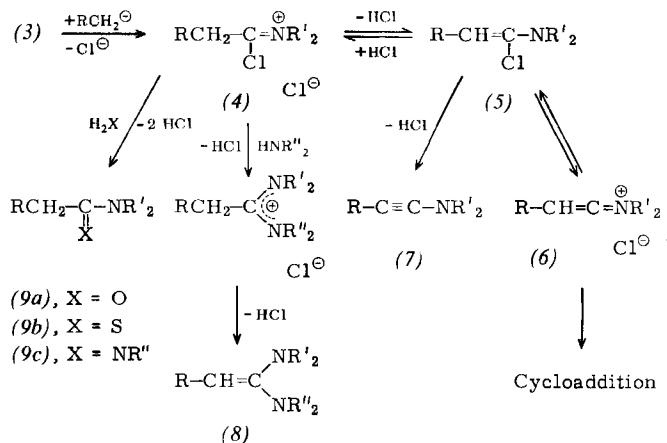
Dichlormethylen-ammoniumsalze können mit zwei Chloratomen und obendrein mit der Doppelbindung reagieren. Durch Monokondensation entstehen z.B. Amidchloride (4) und deren Folgeprodukte wie α -Chloralkenylamine (5) und Keten-imoniumsalze (6)^[8], Alkinylamine (7)^[9a], 1,1-Diamino-1-alkene (8)^[9b], Amidine (9c)^[9c] sowie Säure- und Säureamidderivate. Durch Di- oder Trikondensation können sich C-substituierte Methylamine bilden^[9d], oder es werden C=N-Doppelbindungen aufgebaut. So entstehen unter anderem Cyanamide sowie die Chlorformamidine (10) und deren Salze. Vor allem werden Cyclisierungen möglich, insbesondere solche, die zu amino-substituierten Heterocyclen und deren Derivaten führen. Praktisch alle bisher unternommenen Reaktionen mit Dichlormethylen-ammoniumsalzen ergaben neue Reagentien, die ein eigenes Interesse verdienen und dafür sorgen werden, daß sich die bisher vernachlässigte Chemie der Dichlormethylen-ammoniumsalze schnell entwickeln wird (s. Tabelle 1). Daß man die Dichlormethylen-ammoniumsalze vergaß, lag entweder an ihrer unrichtigen Formulierung als Trichlormethyl-amine^[3] oder daran, daß sie 1965 in einem Übersichtsartikel fälschlicherweise als explosiv bezeichnet wurden^[10], offenbar, weil ein Übersetzungsfehler aus dem Russischen unterlaufen war (in der russischen Arbeit^[3] war als einzige Reaktion die stark exotherme Hydrolyse zum Diäthylcarbamoylchlorid beschrieben worden).

Die vorliegende Veröffentlichung gibt eine Übersicht über diese präparativ nützliche Verbindungsklasse, mit der wir uns ursprünglich nur beschäftigt hatten, um durch eine Kombination von Kondensations- und Eliminierungsreaktionen zu Amidchloriden und darüber hinaus zu α -Chloralkenylaminen und zu Alkinylaminen zu gelangen. Die Zielsetzung unserer Arbeiten hat sich jedoch im Lauf der letzten drei Jahre in dem Maße verändert, in dem die Reichhaltigkeit des Reaktionspotentials der Dichlormethylen-ammoniumsalze es gestattete. Dabei war es wertvoll, die analogen Reaktionen der Methylen-ammoniumsalze zu kennen, die im wesentlichen von Böhme untersucht wurden, sowie die der Chlormethylen-ammoniumsalze, deren Untersuchung man insbesondere Arnold verdankt sowie der Bredereck-Schule^[11], deren Verdienst es vor allem ist, die Amide durch Salzbildung aktiviert zu haben. Eigene frühere Arbeiten über Amidchloride, α -Chloralkenylamine^[12] und Alkinylamine^[9a], die sich besonders bezüglich der Amidchloride auf Untersuchungen von Eilingsfeld, Wei-

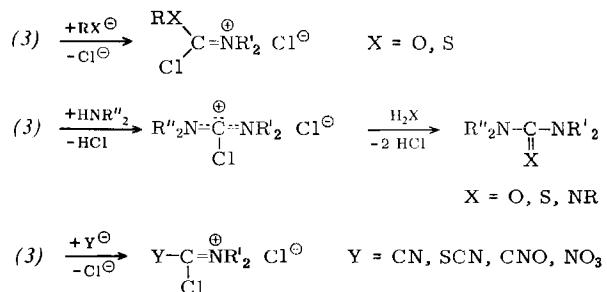
Tabelle 1. Reaktionsmöglichkeiten der Dichlormethylenammoniumchloride (3).



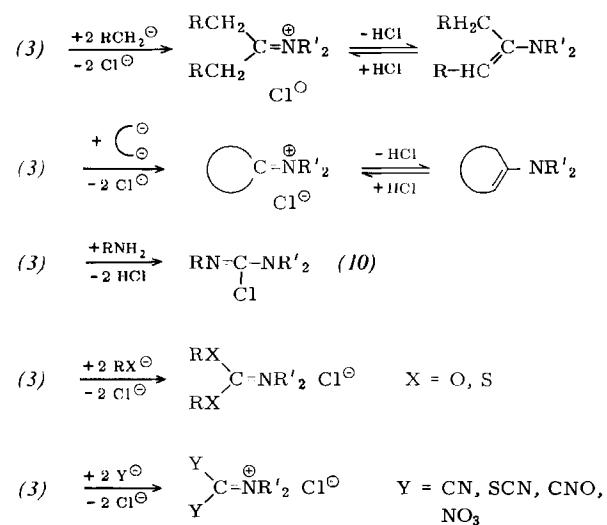
Monosubstitutionen unter C—C-Knüpfung



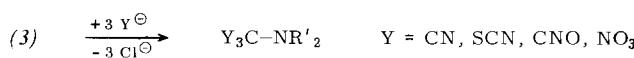
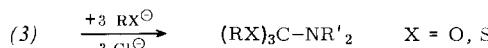
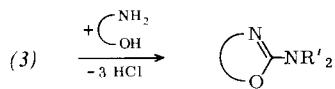
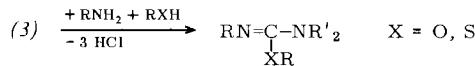
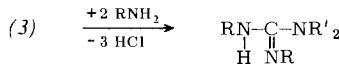
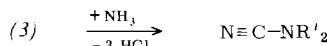
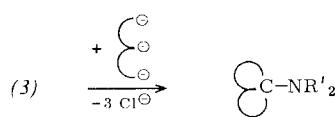
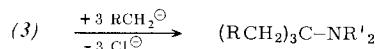
Monosubstitutionen unter C—X-Knüpfung



Disubstitutionen



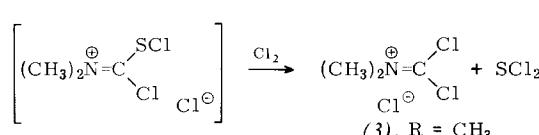
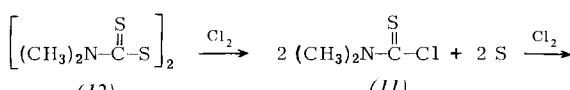
Trisubstitutionen



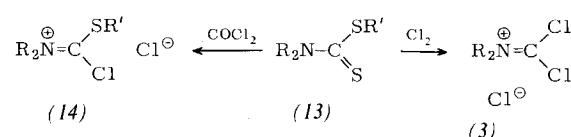
dinger und Seefelder^[13] stützen konnten, haben geholfen, das jetzt vorliegende Material zu erarbeiten.

2. Synthese und Charakterisierung der Dichlormethylen-ammoniumsalze^[19, 21a]

Die einfachste und bisher günstigste Synthese des inzwischen auch im Handel befindlichen *N,N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethylammoniumchlorids (3), $\text{R}=\text{CH}_3$ ^[14], besteht in der Chlorierung des *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorids (11) oder des entsprechenden Dithiurams (12)^[3, 10, 15-17].

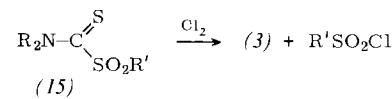


Es ist bekannt, daß *N,N*-disubstituierte Dithiocarbamidsäureester (13) mit Phosgen, Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid die Salze (14) ergeben^[18].

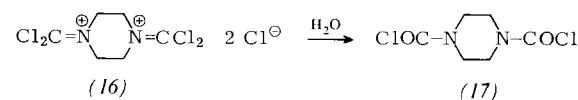


Wir haben gefunden, daß die leicht zugänglichen Dithiocarbamate (13) mit Chlor in sehr guten Ausbeuten zu (3) reagieren^[19].

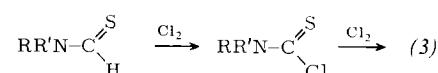
Auch C-Sulfonyl-thioformamide (15) liefern (3) durch Chlorierung^[20].



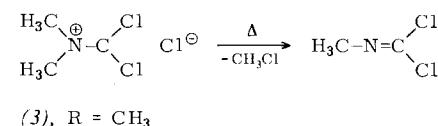
Auch das erste Bis(dichlormethylenammonium)-Salz (16) ist jetzt bekannt^[19]. Seine Hydrolyse ergibt *N,N*'-Bis(chlorcarbonyl)piperazin (17).



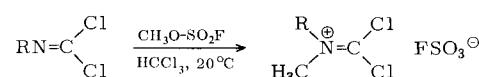
Chemisch eleganter lassen sich Thioformamide zu Dichlormethylen-ammoniumsalzen chlorieren; die Isolierung der intermediären Thiocarbamoylchloride ist nicht nötig^[16a]. Damit wird die Verwandtschaft der Vilsmeier- und Arnold-Reagentien, welche aus Formamiden entstehen, besonders deutlich.



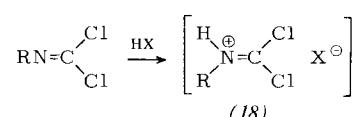
Auch zu den Phosgeniminen, die besonders von Kühle untersucht worden sind^[2] und die Holtschmidt et al. durch Hochtemperatur-Chlorierung^[15, 21b] zugänglich gemacht haben, besteht synthetisch eine nahe Beziehung. Die Phosgenimine bilden sich nämlich durch thermische Zersetzung von (3) oberhalb 100 °C^[19, 21a].



Die Umkehrung dieser Reaktion gelingt, wenn man zur Alkylierung der Phosgenimine Methylfluorosulfat verwendet^[19]. Weniger aktive Alkylierungsmittel wie Dimethylsulfat versagen.

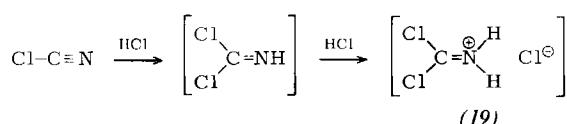


Synthetisch interessant ist die Beobachtung, daß auch die Phosgenimine intermediaire oder mit Säuren isolierbare Dichlormethylen-ammoniumsalze (18) bilden, die am Stickstoff ein Wasserstoffatom und eine Alkylgruppe tragen.

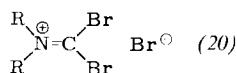


Das einfachste Dichlormethylen-ammoniumsalz (19), das am Stickstoff außer der Dichlormethylengruppe nur Was-

serstoffatome trägt, bildet sich anscheinend intermediär, wenn man Chlorcyan mit Chlorwasserstoff umsetzt^[22].



Damit stehen vor allem Dichlormethylen-ammoniumsalze zur Verfügung, die zu primären, sekundären oder tertiären Aminen umgesetzt werden können. Auch die Trifluormethylamine (21)^[16, 23] und die noch unbekannten gemischten Chlorfluormethylen-ammoniumsalze werden Interesse gewinnen, während die Dibrommethylen-ammoniumsalze (20) im Gegensatz zu den offenbar instabilen Jodderivaten zwar erhältlich sind, sich aber wohl aus sterischen Gründen als viel weniger reaktionsfähig erweisen.

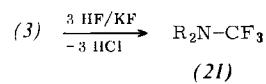


Physikalisch zeigt sich die Salznatur der Dichlormethylen-ammoniumverbindungen (3) durch die geringe Löslichkeit der niederen Glieder der Reihe in unpolaren Lösungsmitteln. Aber schon das *N,N*-Diäthyl-Derivat lässt sich aus

Tabelle 2. Bisher bekannte Dichlormethylen-ammoniumsalze $\text{R}^1\text{R}^2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CCl}_2\text{X}^\ominus$ (3) und Methoden zu ihrer Synthese. A: aus Thiocarbamoylchloriden, B: aus Dithiuramen, C: aus Isocyanid-dichloriden und Methylfluorosulfat, D: aus (3), X = Cl, und SbCl_5 , E: aus Isocyanid-dichloriden und Fluoroschwefelsäure, F: aus Dithiocarbamaten, G: aus Thioformamiden, H: aus *C*-Sulfonyl-thioformamiden.

R^1	R^2	X	Methode	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm^{-1}]	Lit.
CH_3	CH_3	Cl	A, B, F, G, H	75–90	190	1625	[17, 20, 21a]
CH_3	CH_3	SbCl_6	D	95	285–287	—	[17]
C_2H_5	C_2H_5	Cl	A, B	76, 82	130	1609	[3, 19]
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	Cl	B	60	207–208	1590	[19]
$-(\text{CH}_2)_4-$		Cl	B	86	120	1605	[19]
$-(\text{CH}_2)_5-$		Cl	B	70	125	1600	[19]
$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$		Cl	A, B	82, 54	110	1625	[19]
CH_3	C_6H_5	Cl	B, G	53	—	1600	[19]
CH_3	C_6H_5	FSO_3	C	80	91	—	[19]
CH_3	CH_3	FSO_3	C	95	221	—	[19]
H	C_6H_5	FSO_3	E	96	90–92	—	[19]
CH_3	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	Cl	A	90	111–113	1603	[23a]
ClI_3	$p\text{-FC}_6\text{H}_4$	Cl	A	91	105–110	—	[23a]
CH_3	$p\text{-BrC}_6\text{H}_4$	Cl	A	94	115–116	—	[23a]
CH_3	Cyclohexyl	Cl	A	70	151	—	[19, 33]
CH_3	Benzyl	Cl	A	70	85	1610	[19, 25]
$-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$		Cl	F	82	185	—	[19]

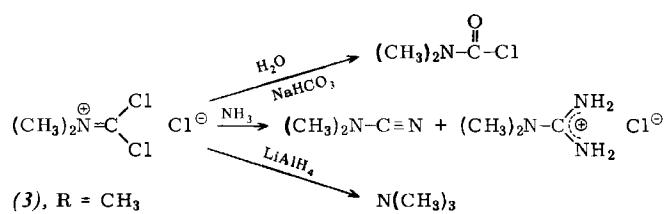
Dichlormethan oder Chloroform umkristallisieren. Anders als die Trifluormethylamine (21), die auch aus (3) durch Reaktion mit HF oder KF leicht zugänglich sind^[23e], sich in den meisten Lösungsmitteln lösen und destilliert werden können, zeigen die Dichlormethylen-ammoniumsalze keinen Hinweis auf das Vorliegen einer kovalenten Trichlormethylamin-Struktur. Im NMR-Spektrum erkennt



man nur einen Verbindungstyp, nämlich den mit der Ammoniumsalz-Struktur. In Deuterio-nitromethan, das bei Raumtemperatur nur langsam mit (3), $\text{R}=\text{CH}_3$, rea-

giert^{[24][*]}, beobachtet man ein scharfes Singulett bei $\tau=4.07$ ppm.

In Paraffin-Suspension erkennt man bei 1625 cm^{-1} die Strettschwingung der Methylenammonium-Gruppierung. Chemisch beweisend für die Ammoniumsalz-Struktur ist neben der Thermolyse auch die Hydrolyse, die man in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat auf der Stufe des Carbamoylchlorids anhalten oder bis zum Dialkylammoniumchlorid, HCl und CO_2 führen kann. Mit Ammoniak erhält man aus (3), $\text{R}=\text{CH}_3$, durch „Dreifachkondensation“ Dimethylcyanamid neben *N,N*-Dimethylguanidiniumchlorid, und mit Lithiumtetrahydridoaluminat gelingt die nucleophile Substitution aller drei Chloratome durch Wasserstoff unter Bildung von Trimethylamin.



In Tabelle 2 sind Dichlormethylen-ammoniumsalze und Methoden zu ihrer Synthese zusammengestellt.

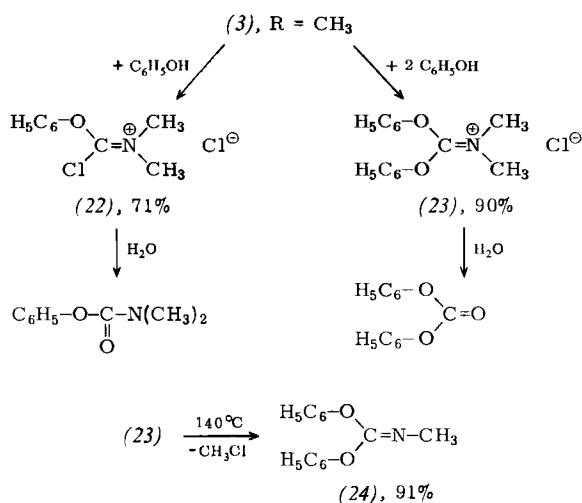
3. Reaktionen der Dichlormethylen-ammoniumsalze mit Hydroxy- und Amino-Funktionen

3.1. Reaktionen mit Phenolen, Alkoholen und Glykolen

Phenol^[26] reagiert bei Raumtemperatur mit Dichlormethylen-ammoniumsalzen glatt zum Monosubstitutionsprodukt (22), während bei halbstündigem Kochen unter Rückfluß in Methylenchlorid mit einem weiteren Äquivalent Phenol Disubstitution zu den Diphenoxymethylen-ammoniumsalzen (23) erfolgt, die gegen überschüssiges Phenol stabil sind.

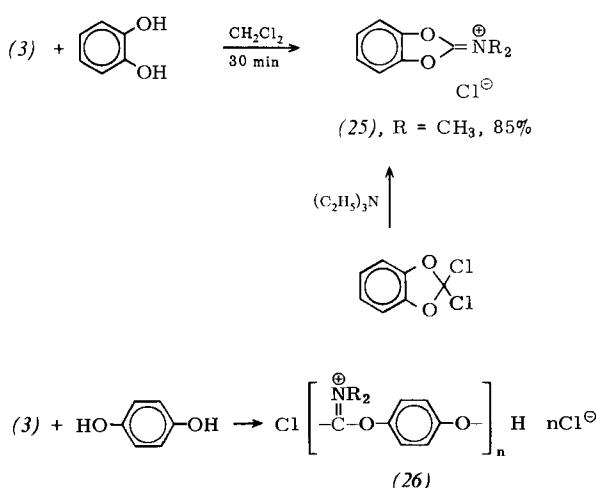
[*] Aus monosubstituierten Nitromethanderivaten entstehen als Endprodukte Nitrile. Vgl. J. Skramstad, Acta Chim. Scand. 24, 3424 (1970).

Sie hydrolyseren leicht zu den schon lange bekannten Diphenyl-carbonaten und pyrolyseren unter Verlust von Chlormethan mit guter Ausbeute zu den Iminocarbonaten (24).



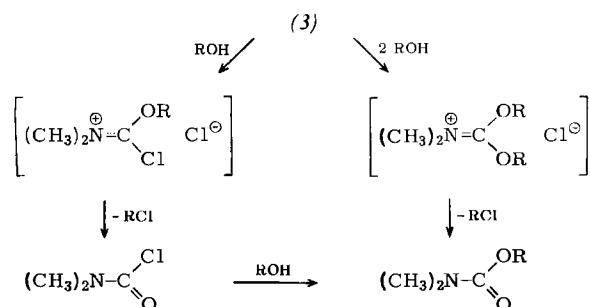
Thiophenol liefert die Thioderivate von (22) und (23) mit 97 bzw. 99% Ausbeute^[27].

Auch Resorcin und Hydrochinon reagieren mit (3), $R = \text{CH}_3$, glatt zu einer cyclischen [(25)] bzw. einer polymeren Ammoniumverbindung [(26)].



(25), $R = \text{C}_2\text{H}_5$, wurde schon früher aus 2,2-Dichlorbenzo-1,3-dioxol und Triäthylamin synthetisiert^[28].

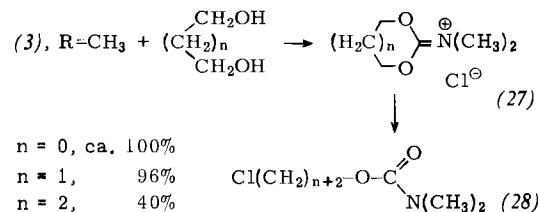
In diesen Reaktionen verhält sich (3) anders als die Methylen- und Chlormethylen-ammoniumsalze, die meistens



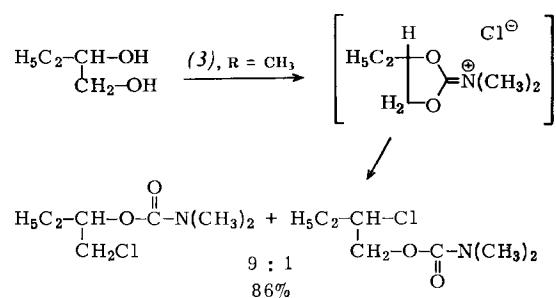
nicht unter O -, sondern unter C -Substitution reagieren^[6c, 29]. (3) kondensiert also ähnlich wie Phosgen.

Alkohole reagieren mit (3) über die Mono- oder Dialkoxy-methylen-ammoniumsalze zu Alkylchloriden und Carbamoylchloriden und/oder Carbamat.

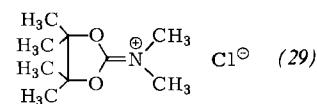
Während diese Reaktion mechanistisch noch näher zu untersuchen bleibt, ist das Studium der Umsetzungen von (3) mit Glykolen zu einem vorläufigen Abschluß gekommen. Dabei hat sich gezeigt, daß 1,2-, 1,3- und sogar 1,4-Diole mit hohen Ausbeuten und stereospezifisch ω -Chlormethyl-N,N-dialkyl-carbamate (28) ergeben^[30].



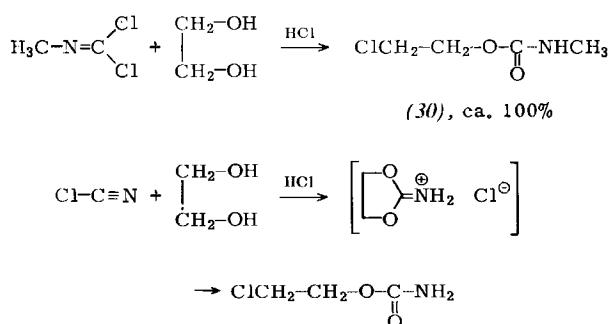
Unsymmetrische Glykole liefern bevorzugt diejenigen Derivate, in denen das Chlor die sterisch weniger behinderte Hydroxy-Gruppe substituiert hat^[30].



Wie die glatte Bildung von *trans*-Chlormethylcyclohexyl-carbamat aus *cis*-1,2-Cyclohexandiol zeigt, bilden sich nach einem S_N2 -Mechanismus intermedier die cyclischen Ammoniumsalze (27), die sich durch nucleophile Substitution mit dem Chlorid-Ion öffnen. In die gleiche Richtung weist die Beobachtung, daß die Reaktion von (3) mit sterisch behinderten Diolen auf der Stufe derartiger cyclischer Verbindungen stehenbleibt. So kann das aus Pinakol entstehende Ammoniumsalz (29) auch durch Erwärmen nicht geöffnet werden^[30].



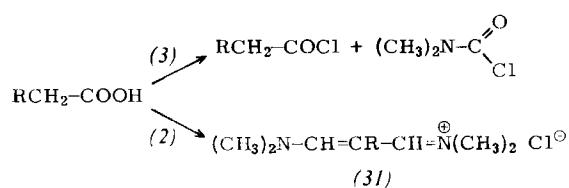
Interessanterweise reagieren Dichlormethylenamine in Gegenwart von HCl – anscheinend über die Ammoniumsalze



– schon bei Raumtemperatur mit Glykolen zu ω -Chloralkyl-carbamaten (30) mit sekundärem Amidstickstoff^[30]. Bei Chlorcyan war die entsprechende Reaktion bereits bekannt^[22a].

3.2. Reaktionen mit Carbonsäuren

Carbonsäuren werden von (3) unter sehr milden Bedingungen in die Säurechloride umgewandelt, ohne daß eine weitere Kondensation mit α -ständigen Methylengruppen erfolgt^[21a]. Damit unterscheiden sich die Dichlormethylenammoniumsalze von den Vilsmeier- und Arnold-Reagentien (2), welche durch Kondensation und Decarboxylierung in Cyanine (31) übergehen^[31]. Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich über intermedial gebildete Ketene^[32].



3.3. Reaktionen mit Aminen

Die Kondensation von (3), R=CH₃, mit Ammoniak zu Dimethylcyanamid wurde schon in Abschnitt 2 erwähnt. Mit primären Aminen entstehen glatt die erwarteten Chlorformamidine (32) oder deren Hydrochloride. Bemerkenswert ist, daß selbst so schwach basische Amine wie Sulfonyamide und 2,4-Dinitroanilin noch glatt reagieren. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

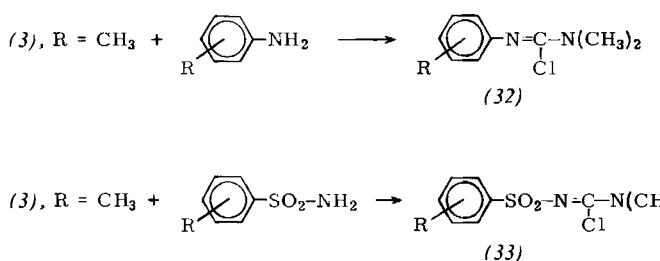
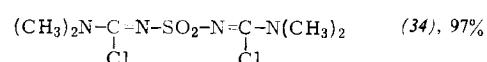
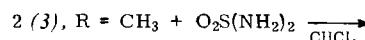


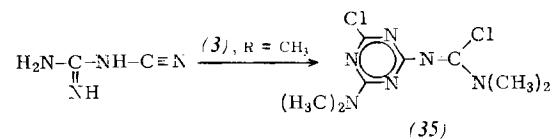
Tabelle 3. Aus Dichlormethylen-dimethyl-ammoniumchlorid (3), R=CH₃, dargestellte Chlorformamidine (32) und N²-Sulfonyl-chlorformamidine (33).

	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Lit. Fp [°C]
(32), R=H	67	81/0.5	[21a]
(32), R=p-CO ₂ C ₂ H ₅	96	65	[26]
(32), R=p-NO ₂	80	102	[26]
(32), R=2,4-(NO ₂) ₂	87	97	[26]
(33), R=H	94	65–66	[21a]
(33), R=p-CH ₃	76	152–154	[17, 33]
(33), R=p-Cl	85	143	[17, 33]

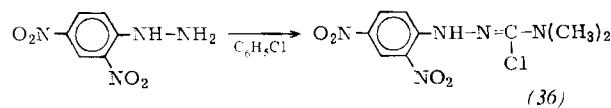
Sulfamid liefert das Bis(chlorformamidin) (34)^[33], Fp=127–128 °C.



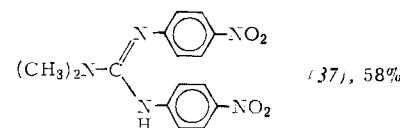
1-Cyanguanidin ergibt das 1,3,5-Triazin-Derivat (35), Fp=105–107 °C, mit 81 % Ausbeute^[21a].



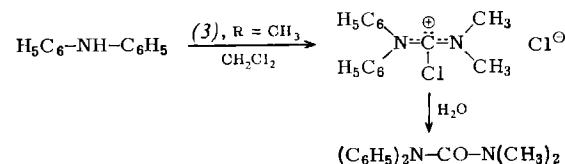
2,4-Dinitrophenylhydrazin liefert mit (3), R=CH₃, das Hydrazon (36) des N,N-Dimethylcarbamoylchlorids, 87 % Ausbeute, Fp=198 °C (Zers.)^[21a].



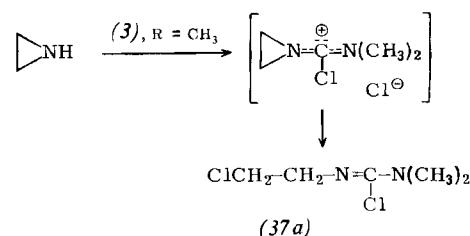
Guanidine vom Typ (37) wurden aus (3), R=CH₃, und 2 mol p-Nitroanilin synthetisiert^[17].



Sekundäre Amine setzen sich mit (3) zu Harnstoffdichloriden um. Selbst Diphenylamin reagiert glatt bei 40 °C mit praktisch quantitativer Ausbeute^[21a]. Durch Hydrolyse wurde N,N-Dimethyl-N',N'-diphenylharnstoff erhalten, 83 % Ausbeute, Fp=65 °C.



Äthylenimin (Aziridin) liefert das Lost-Derivat (37a) als Umlagerungsprodukt^[27].



Anders als Phosgen reagiert (3) mit tertiären Aminen meist nur unter Komplexbildung und ohne Abbau. Deswegen kann z. B. Triäthylamin als basischer Katalysator bei CH-Kondensations-Reaktionen verwendet werden, die in Abschnitt 6 besprochen werden.

4. Heterocyclisierungen mit Dichlormethylen-ammoniumsalzen

4.1. Reaktionen mit Hydrazonen, Phenylhydrazinen, Hydraziden und Amidrazenen

Hydrazone reagieren mit (3), R=CH₃, zu den 1,3,4-trisubstituierten 5-Dimethylaminopyrazolen (39). Als Zwischenprodukte lassen sich die Semicarbazondichloride (38) abfangen. Sie cyclisieren beim Kochen in Chloroformlösung oder beim Erhitzen ohne Lösungsmittel^[34] (Tabelle 4).

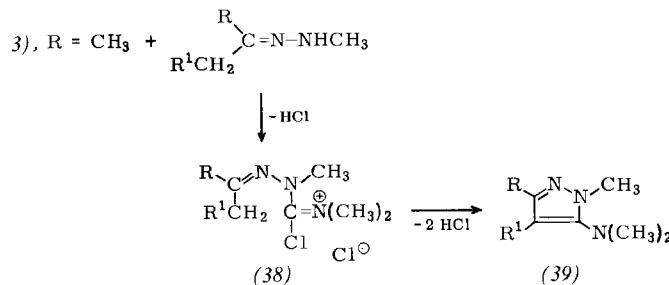


Tabelle 4. Dargestellte 5-Dimethylamino-1-methyl-pyrazole (39).

R	R ¹	Ausb. [%]
C ₂ H ₅	CH ₃	81
CH ₃	C ₂ H ₅	70
C ₆ H ₅	-H	24
-(CH ₂) ₃ -		—
-(CH ₂) ₄ -		81
-(CH ₂) ₅ -		84
-(CH ₂) ₆ -		84
---o-C ₆ H ₄ ---CH ₂ ---	CH ₂ ---	76

Aus Phenylhydrazinen entstehen analog die Dialkylamino-indazole (40)^[35]; Hydrazide liefern mit (3), R=CH₃, die 1,3,4-Oxadiazole (41) (Tabelle 5). Aus Amidrazenen entstehen mit (3), R=CH₃, die 1,2,4-Triazol-Derivate (42), für die zwei Beispiele [(42a) und (42b)] angegeben sind, während mit o-Phenylen-Derivaten (Diaminen, Diolen, Hydroxyaminen) Heterocyclisierung zu fünfgliedrigen Ringen erfolgt^[35, 18a].

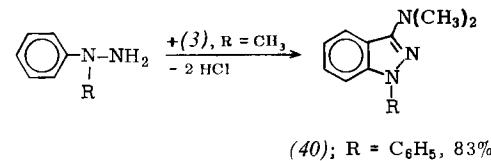
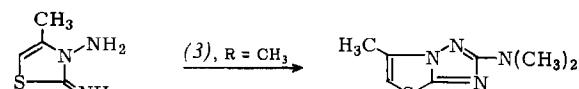
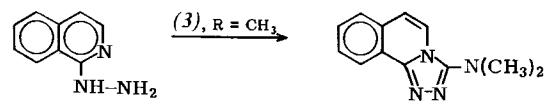


Tabelle 5. Dargestellte 2-Dimethylamino-1,3,4-oxadiazole (41).

R	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]
CH ₃	90	100/0.1
CH ₂ C ₆ H ₅	93	75-76
4-Pyridyl	95	118-120



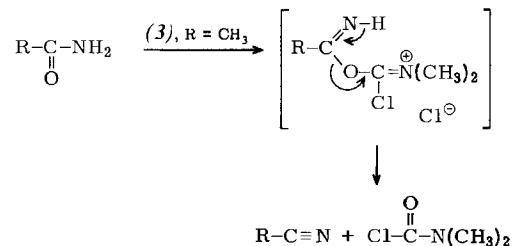
(42a), 95%



(42b), 89%

5. Reaktionen der Dichlormethylen-ammoniumsalze mit primären und sekundären Acetamiden

Primäre Amide reagieren mit (3), R=CH₃, glatt zu Nitriilen. Dichlormethylen-ammoniumsalze wirken demnach hier nur als Dehydratisierungsmittel.



Sekundäre Acetamide, welche eine zur Carbonylgruppe α -ständige Methylengruppe haben, reagieren mit (3) unter N-Acylierung und außerdem unter Austausch des Amidsauerstoffs gegen Chlor.

Der Vergleich dieser Reaktion, die zu N-(1-Chlor-1-alkenyl)-chlorformamidinium-Salzen (44) führt^[36] (Tabelle 6), mit der Reaktion des Phosgenc^[37] zeigt wieder die nahe Verwandtschaft der beiden Reagentien.

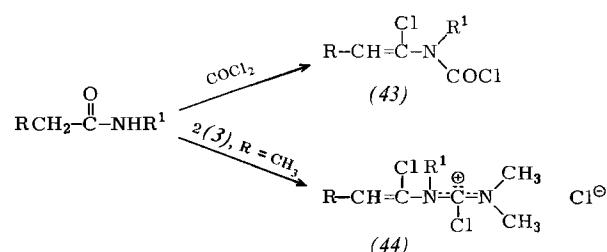
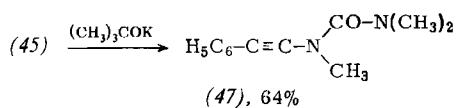
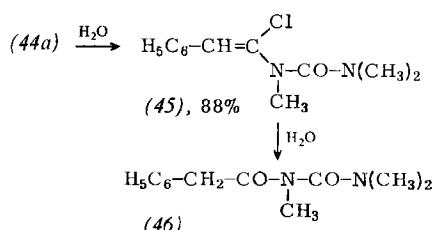


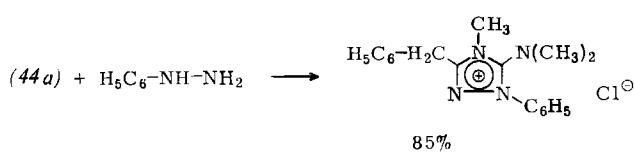
Tabelle 6. Dargestellte N-(1-Chlor-1-alkenyl)-N',N'-dimethyl-chlorformamidiniumchloride (44).

(44)	R	R ¹	Ausb. [%]	Fp [°C]
(a)	C ₆ H ₅	CH ₃	97	82-85
(b)	Cl	CH ₃	85	154
(c)	-(CH ₂) ₄ -		86	fl.
(d)	H	CH ₃	90	fl.

Die Hydrolyse von (44a) ergibt zuerst den N-(α -Chlor-styryl)harnstoff (45) und dann den N-Acylharnstoff (46) (71% Ausb., Kp=135°C/0.2 Torr)^[36].

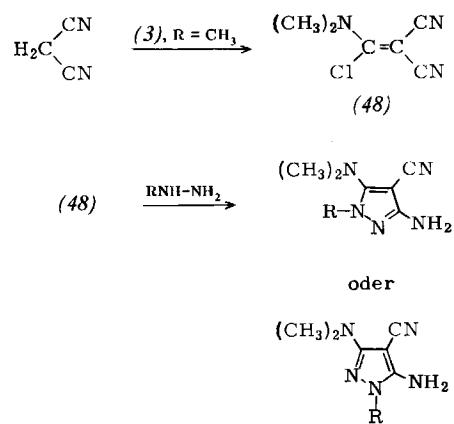


Sowohl von (45) als auch von (43) kommt man durch Dehydrochlorierung leicht zu Derivaten der vorher praktisch unerforschten Alkinylamide, z. B. (47)^[36, 38, 39]. Außerdem bieten sich (43) und (44) als 1,3-Di-Elektronenphile zu Heterocyclisierungsreaktionen^[38, 59] an.

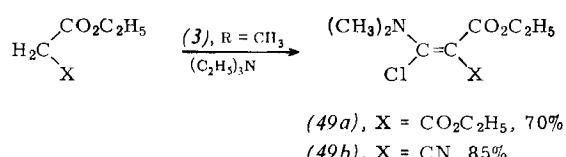


6. CC-Verknüpfungen zwischen aktivierten Methylengruppen und Dichlormethylenammoniumsalzen

Von den Malonsäure-Derivaten reagiert Malodinitril mit (3) am leichtesten^[21a]: 30 min Kochen unter Rückfluß in Chloroform liefern 2-Chlor-2-(dimethylamino)-äthylen-1,1-dicarbonitril (48) ($K_p = 180^\circ\text{C}/0.5$ Torr) mit 77 % Ausbeute^[21a, 40b]. Das Produkt verspricht ein nützliches Heterocyclisierungsreagens zu werden, wie z. B. die Umsetzung mit Phenylhydrazin zeigt^[40a].



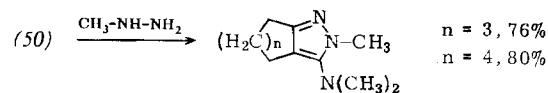
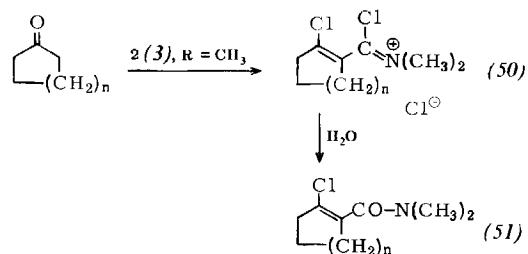
Cyanessigsäureester reagiert mit (3) ohne Zusatz von Triäthylamin nur langsam, Malonsäurediester benötigt die Ba-



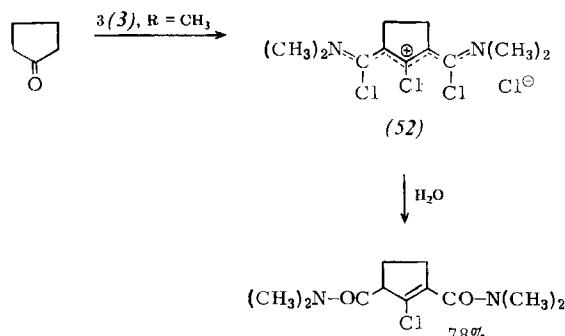
se auf jeden Fall zur Kondensation. Beide liefern in Gegenwart von Triäthylamin gute Ausbeuten der 2-Amino-2-chloräthylen-Derivate (49)^[21a, 40, 42].

7. Kondensationsreaktionen der Dichlormethylenammoniumsalze mit Ketonen

Während Phosgen mit Ketonen meist nur dann reagiert, wenn diese zuvor in die Enolate übergeführt wurden^[41], kondensieren Dichlormethylenammoniumsalze mit Ketonen in vielen Fällen äußerst leicht. So ergeben die höheren Cyclokanone mit fast quantitativen Ausbeuten die β -Chloracrylamid-Derivate (50)^[42], die sich leicht zu den Amiden (51) hydrolysern lassen und als 1,3-Di-Elektronenphile zu zahlreichen Heterocyclisierungen verwendet werden können^[43] [(50), n = 2, 98 %; n = 3, 88 %; n = 4, 90 %; (51), n = 2, 72 %, $K_p = 99-102^\circ\text{C}/0.6$ Torr; n = 3, 87 %, $K_p = 130^\circ\text{C}/0.6$ Torr; n = 4, 75 %, $K_p = 140^\circ\text{C}/0.6$ Torr].

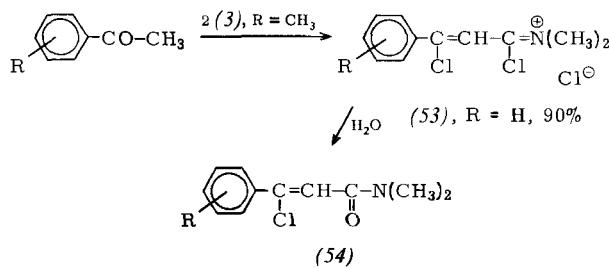


Cyclopentanon reagiert mit drei mol (3) zu einem roten Pentamethincyanin (52), $\lambda_{\text{max}} = 536$ nm; ähnlich verhält sich (nach Vorversuchen) Cyclobutanon^[42].

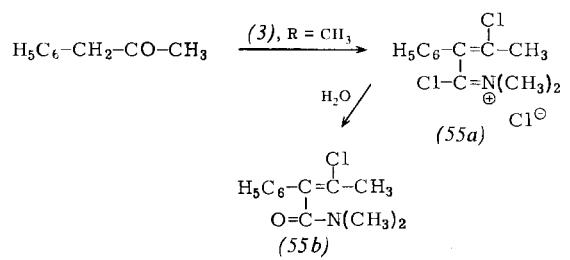


Der Vergleich der Vilsmeier-Haack- und Arnold-Reagentien (2)^[44, 45] mit den Dichlormethylenammoniumsalzen (1) zeigt hier wieder die größere Reaktionsfähigkeit der Verbindungen (2), die immer unter Di- oder Polykondensation reagieren. Offenbar wirken in den Dichlormethylenammoniumsalzen sterische und elektronische Faktoren zusammen deaktivierend. Die starke Abhängigkeit der Reaktion von sterischen Effekten zeigt sich auch im Verhalten der Dichlormethylenammoniumsalze gegenüber Acetophenon und Propiophenon. Nur Acetophenon reagiert glatt zum *N,N*-Dimethyl-zimtsäureamid-Derivat (53)^[21a],

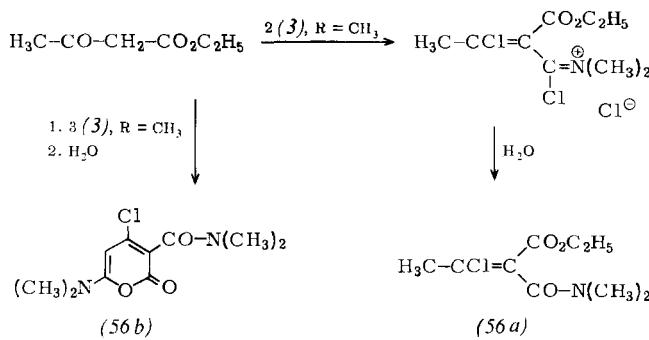
während Propiophenon wohl mit den Vilsmeier-Reagentien^[46], nicht aber mit Dichlormethylen-ammoniumsalzen kondensiert. Die Hydrolyse von (53) führt zum β -Chlor-zimtsäureamid-Derivat (54), dessen Dehydrochlorierung leicht das Phenylpropiolsäureamid-Derivat liefert. Analog dem Acetophenon verhalten sich seine im Ring substituierten Derivate gegenüber (3)^[21a]. Pinakolon und sogar Isopropyl-methyl-keton sind offenbar zu stark gehindert und reagieren nicht mit (3) [(54a), R=H, 70%, Kp=165°C/0.2 Torr; (54b), R=p-Cl, Fp=65–68°C; (54c), R=p-NO₂, Fp=108–111°C; (54d), R=m-NO₂, Fp=78°C].



Benzyl-methyl-keton reagiert mit (3), R=CH₃, zu (55a), das bei der Hydrolyse mit 75 % Ausbeute das Methylacrylsäureamid (55b), Kp=138°C/0.15 Torr, ergibt^[42].

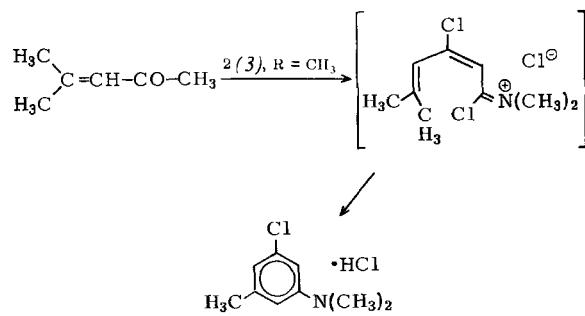


Mit drei mol (3) entsteht aus Acetylacetat außer dem isolierbaren Monokondensationsprodukt (56a) (27% Ausb., Kp=100°C/0.2 Torr) das α -Pyron-Derivat (56b) (20% Ausb., Fp=150–151°C, $\lambda_{\text{max}}=370\text{ nm}$, $\epsilon=33400$).



Unter doppelter Kondensation und Ringschluß zu einem Benzol-Derivat [Fp=204°C (Zers.)] reagiert auch Mesityloxid^[21a].

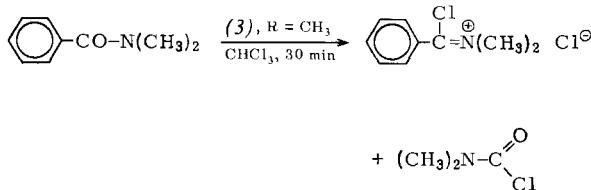
In Anbetracht dieser Reaktionen mit Ketonen ist es überraschend, daß die bisher untersuchten Aldehyde mit Dichlormethylen-ammoniumsalzen nicht unter CC-Verknüpfung reagieren, sondern unter Substitution des Aldehydsauer-



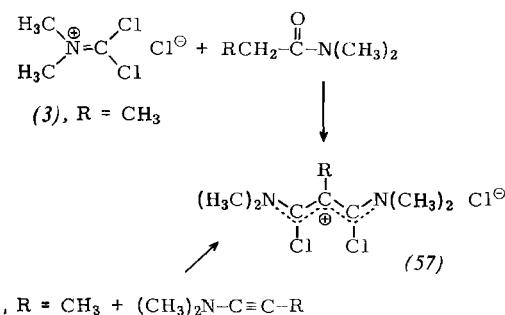
stoff durch Chlor. Zur vorläufig unbewiesenen Deutung dieses andersartigen Verhaltens nehmen wir an, daß die unterschiedliche Enolisierungstendenz und/oder sterische Effekte dafür verantwortlich sind.

8. Reaktionen der Dichlormethylen-ammoniumsalze mit tertiären Amiden

Tertiäre Amide besitzen ein stark nucleophiles Sauerstoffatom, das bei der Reaktion mit (3) durch Chlor ersetzt wird. So ergibt N,N-Dimethylbenzamid mit (3) leicht das Amidchlorid (Ausb. 90%). Phosgen reagiert ebenso, aber viel langsamer^[47]. Die Amidchlorid-Bildung verdient im Rahmen der Substitution von Sauerstoff-Funktionen durch Chlor eine eingehendere Untersuchung (Alkohole, Glykole, Aldehyde, Epoxide und Carbonsäuren).



Wir haben bisher vor allem tertiäre Acetamide mit α -ständiger CH₂-Gruppe studiert. Aus früheren Arbeiten^[12] waren uns deren Umsetzungen mit Phosgen bekannt: Nach der Amidchlorid-Bildung erfolgt in einigen Fällen Kondensation mit dem Phosgen, wenn auch meist nur mit mäßigen Ausbeuten. Dichlormethylen-ammoniumsalze reagieren dagegen glatt zu den lange gesuchten Dichlortrimethiniumsalzen (57) (Tabelle 7), die man als Bis(amidchloride) der Malonyldiamide ansehen kann^[21a, 49, 50]. Der Vergleich mit den Malonsäure-Derivaten zeigt zugleich die Verwendungsmöglichkeit der nun leicht erhältlichen Verbindungen (57) zur Synthese von Bis(dialkylamino)-Hete-

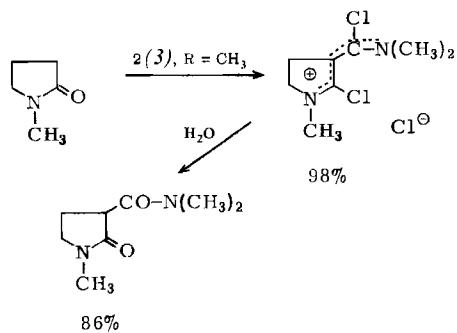


rocyclen (vgl. Abschnitt 9). Die Verbindungen (57) sind außerdem durch Addition von (3) an Alkinylamine mit praktisch quantitativer Ausbeute erhältlich^[48].

Tabelle 7. Dargestellte Dichlortrimethiniumsalze (57).

R	Ausb. [%]	UV(CH ₂ Cl ₂) λ_{max} [nm]	Lit.
H	91	346	[49]
C ₂ H ₅	88	388	[49]
C ₆ H ₅	90	397, 278	[49]
Cl	88	410	[49]
CH ₃	90	—	[21a]
F	71	—	[21a]
CH(CH ₃) ₂	75	—	[21a]
OCH ₃	95	406	[50]
OC ₂ H ₅	98	409	[50]
OCH(CH ₃) ₂	92	407	[50]
OC ₆ H ₅	99	406	[50]

Wie zu erwarten, kuppeln auch die cyclischen tertiären Amide mit (3)^[21a].



Chemisch sind diese Cyanine charakterisiert durch Hydrolyse, Thiolyse und Aminolyse zu den Derivaten der Malonamide (58), -thioamide (59) bzw. -amidine (60)^[49], die damit ihre bisher einfachste Synthese gefunden haben (Tabelle 8).

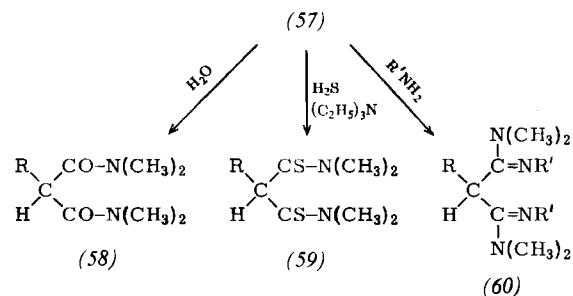
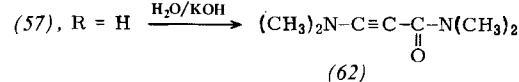
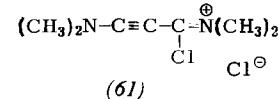
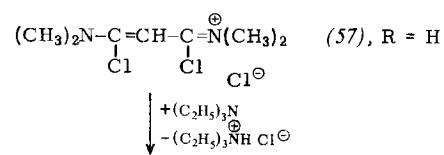


Tabelle 8. Dargestellte Malonamide (58), -thioamide (59) und -amidine (60).

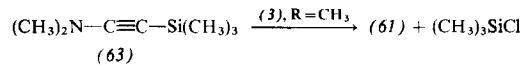
Verb.	R	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]
(58)	C ₂ H ₅	75	76
(58)	Cl	73	92
(58)	C ₆ H ₅	78	149
(59)	H	70	107
(59)	C ₂ H ₅	83	178
(59)	C ₆ H ₅	55	193
(60)	H, R' = CH ₃	61	75/0.5

Aus (57), R = H, und Triäthylamin ist das 3-Aminopropenylammoniumsalz (61) [IR: $\nu = 2212, 2243 \text{ cm}^{-1}$] er-

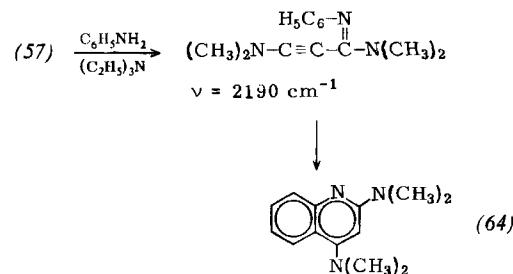
hältlich^[21a]; die Reaktion mit wässrigem Alkali liefert das 3-Dimethylaminopropionsäureamid (62)^[51, 21a].



Die Verbindung (61) ist gut zugänglich, auch aus dem Silylalkinylamin^[52] (63) und (3)^[53a], doch entsteht dabei Trimethylsilylchlorid als Nebenprodukt.



Mit alkalischem Schwefelwasserstoff erhält man aus (57) direkt die Malondithioamide (59). Interessant ist das Verhalten des Anilins, das mit (57) leicht zum 2,4-Bis(dimethylamino)chinolin (64) reagiert^[53b-53d].



Sekundäre Amine reagieren mit (57) zu den Tetrakis(dialkylamino)-alleniumsalzen (65). Diese sind hydrolysesstabil und können als Perchlorate oder Chloride leicht isoliert werden. Man kann (65) als Salze der Tetrakis(dialkylamino)-allene (66) ansehen. Tatsächlich erhält man letztere aus (65) durch Behandlung mit Butyllithium oder Natriumamid. Die Verbindungen (66) verdienen als elektronenreiche Allene näher untersucht zu werden^[21a, 54] (Tabelle 9).

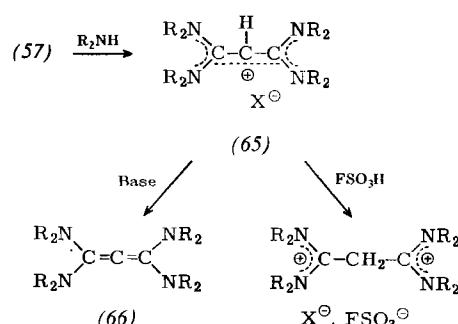
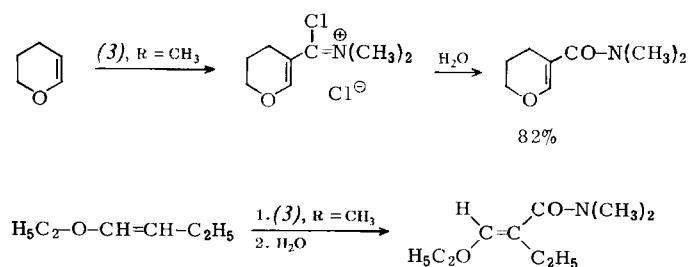


Tabelle 9. Dargestellte Alleniumsalze (65) und Allene (66).

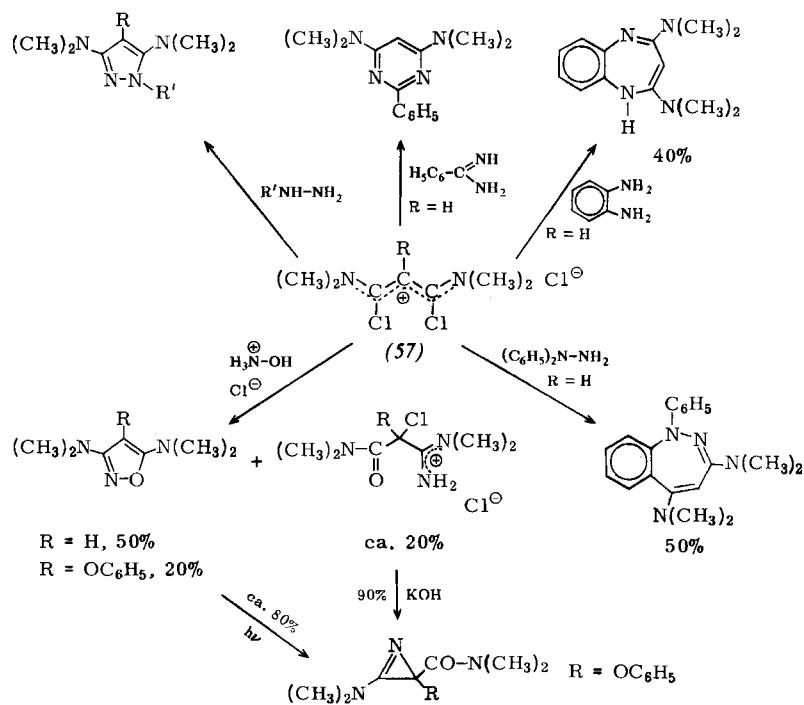
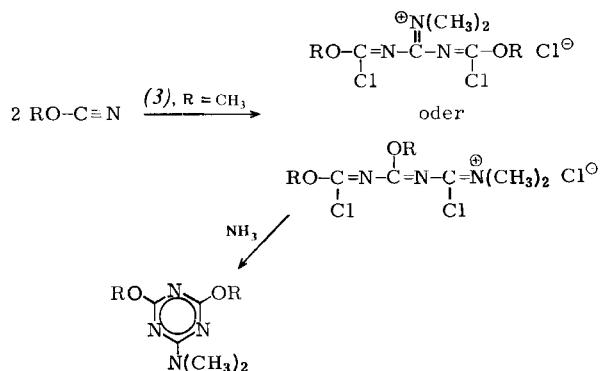
Verb.	R	X	Ausb. [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]
(65a)	CH ₃	ClO ₄	85	174
(65b)	C ₂ H ₅	Cl	91	fl.
(66)	C ₂ H ₅	—	70	120/0.5



9. Heterocyclisierungen mit Dichlortrimethiniumsalzen (57)

Mit (57) (vgl. Abschnitt 8) sind einige Heterocyclisierungen durchgeführt worden^[58]. Man kann die Verbindung wie die Kondensationsprodukte aus Ketonen und (3) als vinyliges Dichlormethylen-ammoniumsalz auffassen und somit erwarten, daß die mit (3) möglichen Cyclisierungen auch mit (57) gelingen werden, auch wenn dabei Ringe mit zwei zusätzlichen Gliedern entstehen müssen. Das Formelschema zeigt die Bildung fünf- sowie siebengliedriger Heterocyclen. Daß beim Versuch, ein Isoxazol zu synthetisieren, durch radikalische Nebenreaktionen auch ein Azirin entstand, sei nur erwähnt^[55].

und Cyanate. Die Regiospezifität bei der Diaddition der Cyanate wurde nicht näher untersucht^[56].



10. Addition von Dichlormethylen-ammoniumsalzen an Mehrfachbindungen

Elektronenreiche Doppel- und Dreifachbindungen reagieren mit (3) unter Addition, der bei Vorhandensein von β-ständigem Wasserstoff HCl-Eliminierung folgen kann. Vinyläther addieren (3); die anschließende Hydrolyse führt zu ungesättigten Carbonsäureamiden^[21a].

Die Addition von (3) an Alkinylamine wurde bereits in Abschnitt 8 erwähnt. Diesen analog verhalten sich elektronenreiche Nitrile wie Alkylycyanamide (s. Abschnitt 12)

11. Reaktionen der Dichlormethylen-ammoniumsalze mit Alkenylaminen

Als elektrophile Reagentien addieren sich Dichlormethylen-ammoniumsalze wie Phosgen^[56] leicht an Alkenylamine.

Die sich bildenden Trimethincyanine (67) sind nützliche Reagentien^[57]. Durch Hydrolyse entstehen tertiäre β-Ketoamide (68), die Aminolyse führt zu den 3-Aminoacrylamidinen (69).

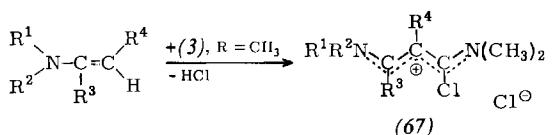
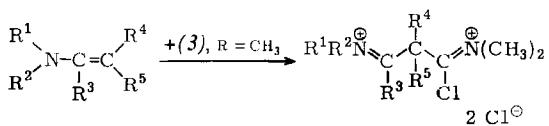
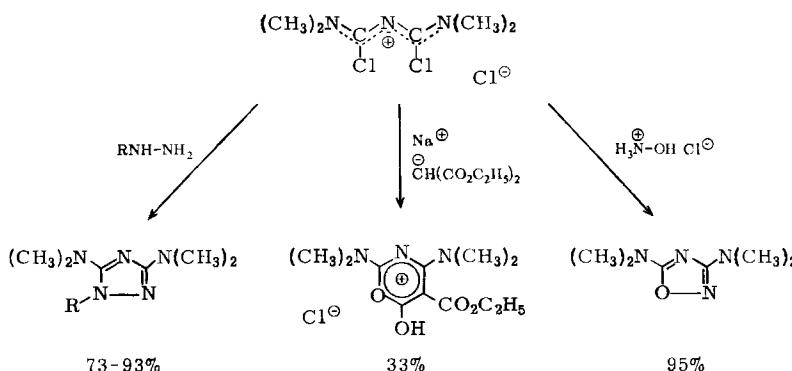


Tabelle 10. Dargestellte Azacyanine (70).

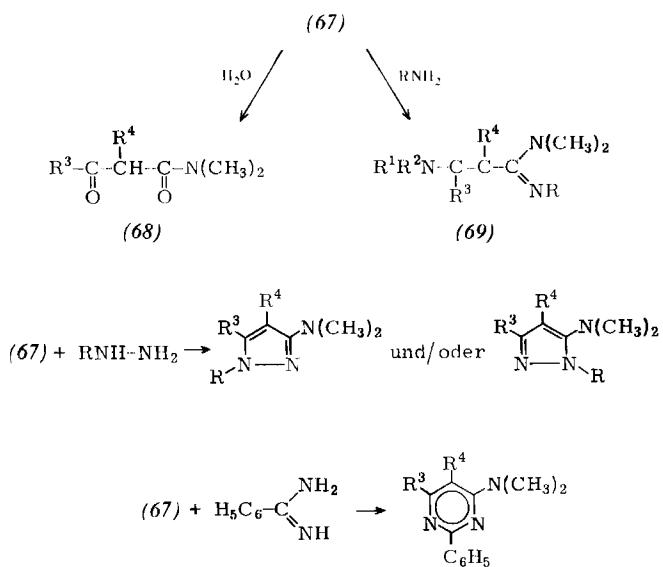
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%]	λ_{max} [nm]	Lit.
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	93	282	[48]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	93	285	[25]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	96	286	[25]
CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	92	289	[25]



Die Azacyanine, z. B. (70), $R^1=R^2=R^3=R^4=CH_3$, gestatten ähnliche Heterocyclisierungen wie die Trimethin-cyanine (57)^[59].

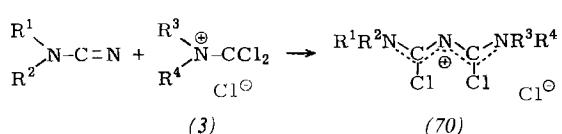


Als Di-Elektrophile kondensieren die Verbindungen (67) leicht mit Di-Nucleophilen, z. B. Hydrazinc und Amiden.



12. Addition von Dichlormethylenammoniumsalzen an Cyanamide^[48]

Diese Reaktion liefert Azacyanine (70) mit sehr guten Ausbeuten (Tabelle 10).



Herrn Prof. Dr. H. Pommer und der BASF danken wir für materielle Beihilfe ebenso wie Herrn Prof. Dr. J. Mathieu Roussel Uclaf /Paris. Herrn Prof. Dr. J. E. Dubois und der Université de Paris danken wir für ein Stipendium.

Eingegangen am 29. Januar 1973 [A 964]

- [1] Imonium-Chemie, 12. Mitteilung – 11. Mitteilung: Z. Janousek u. H. G. Viehe, Bull. Soc. Chim. Belg., im Druck.

[2] a) E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, Angew. Chem. 79, 663 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 649 (1967); b) E. Kühle, Angew. Chem. 81, 18 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 20 (1969); c) E. Kühle in W. Foerst: Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1970. Bd. VI, S. 119.

[3] N. N. Jarovenko u. A. S. Vasileva, Zh. Obshch. Khim. 29, 3786 (1959); Chem. Zbl. 1961, 808; Chem. Abstr. 54, 19466 (1960).

[4] a) H. Böhme, E. Mundlos u. O. E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2003 (1957); b) H. Böhme u. K. Osmers, ibid. 105, 2237 (1972); c) H. Gross u. E. Höft, Angew. Chem. 79, 358 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 335 (1967).

[5] H. Hellmann u. G. Opitz: α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

[6] a) A. Vilsmeier u. A. Haack, Chem. Ber. 60, 119 (1927); b) O. Bayer in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1954, Bd. VII/I, S. 29; c) M. R. de Maheas, Bull. Soc. Chim. Belg. 112, 1898 (1962); d) G. Hazebrouck, Ann. Pharm. Fr. 24, 793 (1966); e) Z. Arnold u. F. Šorm, Chem. Listy 51, 1082 (1957); 52, 2013 (1958); f) H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 42, 1659 (1959); H. H. Bosshard, R. Mory, N. Schmid u. H. Zollinger, ibid. 42, 1653 (1959); g) G. J. Martin, S. Poignant, M. L. Filleux u. M. T. Quemeneur, Tetrahedron Lett. 1970, 5061; h) H. Fritz u. R. Oehl, Liebigs Ann. Chem. 749, 159 (1971).

[7] G. J. Martin u. S. Poignant, J. C. S. Perkin II 1972, 1964.

[8] a) L. Ghosez, B. Haveaux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 468 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 454 (1969); b) H. Weingarten, J. Org. Chem. 35, 3970 (1970); c) J. Marchand-Brynaert u. L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2870 (1972).

[9] a) H. G. Viehe: The Chemistry of Acetylenes, Dekker, New York 1969, S. 861; s. auch H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967); b) J. D. Wilson, C. F. Hobbs u. H. Weingarten, J. Org. Chem. 35, 1542 (1970); c) J. D. Wilson, J. S. Wager u. H. Weingarten, ibid. 36, 1613 (1971); d) V. P. Kukhar u. V. I. Pasternak, Synthesis 1972, 611.

[10] A. Senning, Chem. Rev. 65, 385 (1965).

- [11] H. Bredereck, F. Effenberger u. E. Henseleit, *Chem. Ber.* 98, 2754 (1965).
- [12] R. Buyle u. H. G. Viehe, *Tetrahedron* 24, 4217 (1968); 25, 3447 (1969).
- [13] a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, *Angew. Chem.* 72, 836 (1960); b) *Chem. Ber.* 96, 2671 (1963); c) 96, 2899 (1963).
- [14] Handelsname: „Phosgen-Imonium-Salze“. Firma Aldrich-Europe, Beersel (Belgien); Aldrich Milwaukee (USA).
- [15] H. Holtschmidt, E. Degener, H. G. Schmelzer, H. Tarnow u. W. Zecher, *Angew. Chem.* 80, 942 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 856 (1968).
- [16] a) W. Walter u. R. F. Becker, *Liebigs Ann. Chem.* 755, 145 (1971); b) L. M. Yagupolskij u. M. I. Dronkina, *Zh. Obshch. Khim.* 36, 1309 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 16885 (1965).
- [17] V. P. Kuchar, V. I. Pasternak u. A. V. Kirsanov, *Zh. Org. Khim.* 7, 2084 (1971); *Cheminform Heft* 3, Ref. Nr. 176 (1972).
- [18] a) H. Eilingsfeld u. L. Möbius, *Chem. Ber.* 98, 1293 (1965); Belg. Pat. 660941 (1965); *Chem. Abstr.* 64, 3364 (1966); b) R. L. N. Harris, *Tetrahedron Lett.* 1970, 5217.
- [19] J. Gorissen, Z. Janousek, B. Marin, C. Humblet, G. Duchêne, J. Collard-Motte, B. Stelanden, R. Merenyi u. H. G. Viehe, *Bull. Soc. Chim. Belge*, im Druck.
- [20] N. H. Nilson, C. Jacobsen, O. N. Sørensen, N. K. Haunsté u. A. Senning, *Chem. Ber.* 105, 2854 (1972).
- [21] a) Z. Janousek, Dissertation, Louvain 1972; b) K. Grobe, E. Degener, H. Holtschmidt u. H. Heitzer, *Liebigs Ann. Chem.* 730, 133 (1969).
- [22] a) R. W. Addor, *J. Org. Chem.* 29, 738 (1964); b) E. Allenstein u. A. Schmidt, *Chem. Ber.* 97, 1286, 1863 (1964); c) R. Fuks u. M. A. Hartemink, *Bull. Soc. Chim. Belge* 82, 23 (1973); *Tetrahedron* 29, 297 (1973).
- [23] a) L. M. Yagupolskij u. M. I. Dronkina, *Zh. Obshch. Khim.* 36, 1343 (1966); *Chem. Abstr.* 65, 16885 (1966); b) R. J. Harder u. W. C. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 3422 (1961); c) F. S. Fawcett, C. W. Tullock u. D. D. Coffman, *ibid.* 84, 4275 (1962); d) B. M. Tattershall, *J. Chem. Soc. C* 1970, 3263; e) J. Gorissen, Dissertation, Louvain, voraussichtlich 1975.
- [24] F. Hervens, Mémoire de Licence, Louvain 1971.
- [25] C. Humblet, Mémoire de Licence, Louvain 1972.
- [26] H. G. Viehe u. Z. Janousek, *Angew. Chem.* 83, 614 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 573 (1971).
- [27] P. George, Mémoire de Licence, Louvain 1972.
- [28] H. Gross u. J. Rusche, *Angew. Chem.* 76, 570 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 511 (1964).
- [29] Vgl. G. Ege u. H. O. Frey, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4217.
- [30] B. Le Clef, J. Mommaerts, B. Stelanden u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 85, 445 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 404 (1973).
- [31] Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 26, 3051 (1961).
- [32] C. Reichhardt u. K. Halbritter, *Liebigs Ann. Chem.* 737, 99 (1970).
- [33] G. Duchêne, Mémoire de Licence, Louvain 1972.
- [34] Th. van Vyve u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [35] F. Hervens u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 85, 446 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 405 (1973).
- [36] Z. Janousek, J. Collard u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 84, 993 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 917 (1972).
- [37] a) J. H. Ottenbey u. J. W. Garritsen, *Brit. Pat.* 901169 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 6810 (1963); b) H. Ulrich: *The Chemistry of Imidoyl Halides*. Plenum Press, New York 1968.
- [38] E. Goffin u. Y. Legrand, Dissertationen, Louvain, voraussichtlich 1974.
- [39] R. Raap, *Can. J. Chem.* 49, 1792 (1971).
- [40] a) A. Bettencourt, Mémoire de Licence, Louvain 1973; b) V. P. Kukhar, V. I. Pasternak u. G. V. Pesotskaya, *Zh. Org. Khim.* 9, 39 (1973); *Cheminform Heft* 14, Ref. 233 (1973).
- [41] L. N. Owen u. R. Shridhar, *J. Chem. Soc. C* 1970, 564.
- [42] H. G. Viehe, Z. Janousek u. M. A. Defrenne, *Angew. Chem.* 83, 616 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 575 (1971).
- [43] M. A. Defrenne, Dissertation, Louvain, voraussichtlich 1975.
- [44] J. Zemlicka u. Z. Arnold, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 26, 2852 (1961).
- [45] W. Ziegenbein u. W. Lang, *Chem. Ber.* 93, 2743 (1960).
- [46] Z. Arnold u. J. Zemlicka, *Proc. Chem. Soc.* 1958, 227; *Coll. Czech. Chem. Commun.* 24, 2385 (1959).
- [47] J. von Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 37, 2812 (1904).
- [48] Z. Janousek u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 85, 90 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 74 (1973).
- [49] Z. Janousek u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 83, 615 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 574 (1971).
- [50] G. J. de Voghel, T. L. Eggerichs u. H. G. Viehe, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [51] G. J. de Voghel, Mémoire de Licence, Louvain 1971.
- [52] J. Ficini u. A. Durcault, *C. R. Acad. Sci.* 273, 289 (1971).
- [53] a) J. C. Motte, Dissertation, Louvain 1973; b) F. Smets, Mémoire de Licence, Louvain 1973; c) W. Ried u. P. Weidemann, *Chem. Ber.* 104, 3329 (1971); d) Ch. Jutz u. R. M. Wagner, *Angew. Chem.* 84, 299 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 315 (1972).
- [54] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper u. D. Lach, *Angew. Chem.* 85, 581 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 566 (1973).
- [55] T. L. Eggerichs, G. J. de Voghel u. H. G. Viehe, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- [56] A. Halleux u. H. G. Viehe, *J. Chem. Soc. C* 1970, 881.
- [57] H. G. Viehe, Th. van Vyve u. Z. Janousek, *Angew. Chem.* 84, 991 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 916 (1972).
- [58] G. J. de Voghel, Dissertation, Louvain, voraussichtlich 1975.
- [59] Z. Janousek u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 85, 90 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 74 (1973).