

DIMETILFORMIMINIUM CHLORSULFIT - N, CHLORIDE.

ERSTES ISOLIERBARES ZWISCHENPRODUKT AUS DEM

DMF - Cl<sub>2</sub>SO - ADDUKT

von

Gerardo Ferré und Antonio-Luis Palomo

Forschungs - Abteilung der Gema A.G

Barcelona - Spanien

(Received in Germany 28 February 1969; received in UK for publication 28 April 1969)

Durch unsere Studien mit dem DMF - Cl<sub>2</sub>SO Reagent, ist es uns gelungen, einen neuen Weg zur Herstellung von Alkylchloriden und der Quaternisierung des Pyridinstickstoffs zu finden; ausgehend von Alkoholen ( 1 ), isolieren wir den Cl<sub>2</sub>SO - Addukten in Form von unlöslichem Oel in nicht polaren Lösungsmitteln und als Vorläufer des Chlordimethylformiminium Chlorid von Bosshard, das sich als nützlich erwies in der Synthese von Sulfonsäurechlorid und Aldehyd ( 2 ) .

Es war zum ersten Mal möglich, das Oel der Kombination DMF - Cl<sub>2</sub>SO in festem und kristallinen Zustand zu erhalten; dies mittels des folgenden Vorgangs: Zu einer Lösung von Thionylchlorid (3,6 g) in Chlorbenzol ( 10 ml) gab man Dimethylformamide (2,4 g) bei Zimmertemperatur. Nach dem Erscheinen einer Eintrübung der ganzen Masse, vollkommen in Ruhe gelassen, separiert sich die untere Phase auf 1,2-Dimethoxyäthan anhydr. ( 10 ml ). Gefrieren ( -5 bis 0° ) und nach Schütteln des Oels, geschützt vor Feuchtigkeit, entsteht in Kürze eine weisse und voluminöse Masse, die sich in diesen Formen während 72 Std. ohne irgendwelche Veränderung hielt, ohne sichtbare Zersetzung. Wenn man dem " Glyme " ein Exzess von Dimethylformamid ( 1,5 ml ) beifügt, ist die Kristallisationstemperatur höher ( 5 - 10° ) .

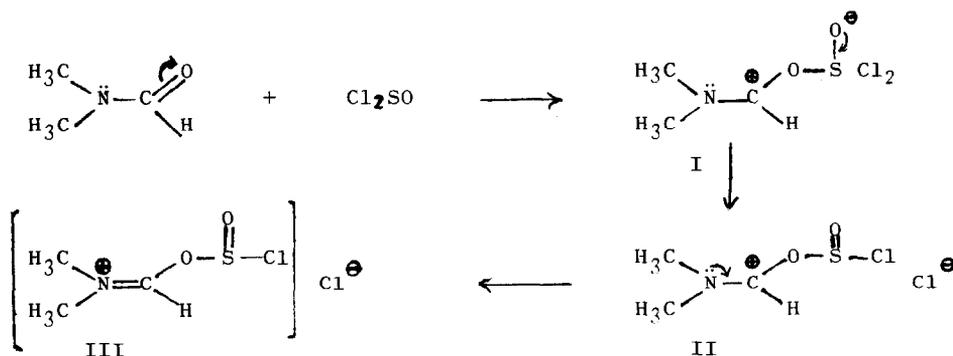
Die Zusammensetzung ist sehr hygroskopisch, zerfällt in Feuchtigkeit, verunmöglicht die Realisierung des UV - Spektrums und erschwert die Bestimmung des Schmelzpunktes, sein gefundener Wert nur ungefähr ( 80 - 70°, Zers., Kofler ). In acetone ergibt sich eine intensive gelbe Verfärbung. Das IR - Spektrum eines Musters, zwischen Natriumchloridkristallen, stellte ein

Spektrofotometer Modell 457 von Perkin - Elmer dar. Analyse:  $C_3H_7Cl_2NO_2S$ . Be - rechnet: 16,69%. Gefunden: 16,32% S.

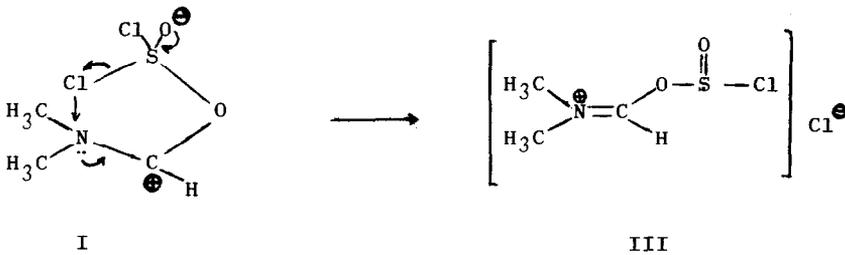
Die Aktivität und relative Stabilität dieser Verbindung wurde mit tets der Darstellung des Bencylchlorid ( Ausbeute, 84,1% ) und 2-Chlormethylfuran geprüft, speziell da das letztere bislang nicht hergestellt werden konnte ( 1 ). Einer Mischung des Reaktivs, hergestellt aus 10 Mal grösseren Mengen als vorher angegeben, wurde DMF beigelegt ( 24 ml ) und allmählich frisch destillierter Furfurylalkohol ( 29,4 g, 0,3 mol ), kontrollierte Reaktionstemperatur ( 5 - 10° ). Nachher liess man die Masse bis 25° erwärmen und verdünnte nach 30 Min. mit Wasser ( 100 ml ), fortlaufend neutralisiert, zuerst mit Natriumbicarbonat- Lösung.

Extrahiert mit Ethylaether, die Extrakte, zusammengeschüttet und getrocknet mit Calciumchlorid anhydr., reinigen sich in einer Aktivkohlenrohre ( Aktivkohle Merck, 0,5 0,75 mm ), was eine praktisch farblose Lösung ergibt, welche mit reduziertem Druck, sondert ab 2-Chlormethylfuran ( 19,38 g; Ausbente, 55,5% ) Sdp. 49-50°/ 26 mm; 49,1 - 49,4°/ 26 mm ( 3 ).

Passierend durch die vermutlichen Strukturen I - II ( Miscible Phase ), entstand immer das DMF -  $Cl_2SO$  aus der Reaktion ( hexothermisch ) zwischen den Komponenten, dies mit quantitativer Bedeutung. Der Angriff des Carbo - nium - Ion auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffs (äusserste Möglichkeit



in aktiven, direkt verbundenen Zentren), verursachte eine festere themodynamische Kation, und so wie die Faktoren, welche die Stabilität des Carbonium Ion leiten (4), auch wenn sie von elektrostatischer Natur sind, dadurch resultiert die Verschiebung der Belastung (III) begünstigt zu sein, durch den induktiven Effekt der Methylen. Jedoch, es könnte auch ein Mechanismus von -elektronischer Übertragung zur Verwandlung herbeigezogen werden, zum Vorteil der Formation III und in einer bevorzugten Konformation:



Das IR - Spektrum des Dimethylformiminium Chlorsulfit-N,Chloride zeigt eine starke Bande bei 5,93 u, gehörend zur  $\text{>N}=\text{C}<$  Gruppe; ebenfalls - die Chloride des 1,N -Bencylpyridin, 3 und 4 -Methylderivate, zeigen ein Register bei 6,1 u, entsprechend der gleichen Funktion (1). und der auch die festgestellte Bande von 5,9 bei 6,1 u von verschiedenen Iminium Chloriden zugeschrieben wurde (2).

Diese Resultate sind in bestem Übereinstimmen mit der Struktur III, zugeschrieben als erstes isolierbares Zwischenprodukt der Reaktion DMF -  $\text{Cl}_2\text{SO}$ , auf Grund der Infrarotspektren, Kriterium der Unlöslichkeit von heteropolaren Verbindungen und dem chem. Verhalten. Dies erlaubt, mit Ähnlichkeit mit dem Vilsmeier Reagent (Ref. in 2), seine Nützlichkeit in der Synthese von einiger Aldehyden, mit vergleichbarem Erfolg, zu vermuten.

## REFERENZEN

- ( 1 ) G. Ferré und A.L. Palomo; An. Real Soc. Esp. Fis. Quim. ( Madrid ) , 65, 163 (1969).
- ( 2 ) H.H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und Hch. Zollinger; Helv. Chim. Acta. 42, 1653 ( 1959 )
- ( 3 ) A.L. Mndzhoian; Syntheses of Heterocyclic Compounds. Vol I und 2, Vol. I S. 58, Consultants Bureau, Inc., New York, 1959.
- ( 4 ) D. Bethell und V. Gold; Carbonium Ions. Academic Press. London, 1967.