

Methylenimmoniumsalze.<sup>1)</sup>

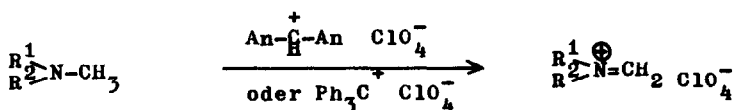
Heinrich Volz und Hans Hermann Kiltz

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

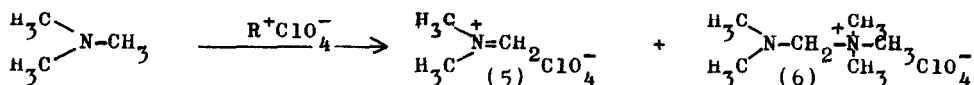
(Received in Germany 2 April 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Methylenimmoniumsalze werden als Zwischenprodukte in den Reaktionsmechanismen der Mannich-Reaktion<sup>2)</sup>, Leuckart-Wallach-Reaktion<sup>3)</sup>, Polonovski-Reaktion<sup>4)</sup> und als instabile Reaktionsprodukte bei der Fragmentierung von  $\gamma$ -Aminoalkylhalogeniden<sup>5)</sup> angenommen. Wegen ihrer Instabilität war bisher eine präparative Darstellung und das eingehende Studium ihrer Eigenschaften nicht möglich. Die besten Hinweise über das reaktive Verhalten von Methylenimmoniumsalzen lieferten bis jetzt die von H. Böhme und seiner Schule<sup>6)</sup> durchgeführten Untersuchungen über  $\alpha$ -Chloramine, da die  $\alpha$ -Chloramine jeweils mit dem entsprechenden Methylenimmoniumsalz im Gleichgewicht vorliegen.

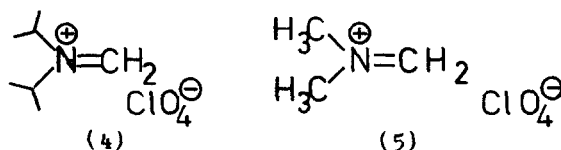
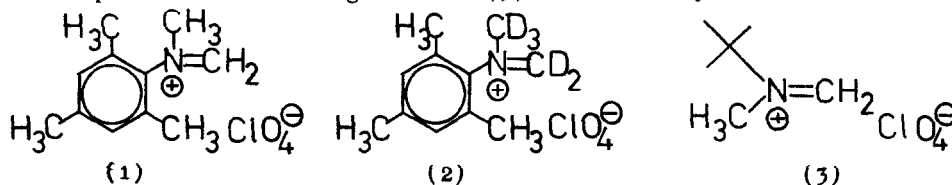
Durch Abspaltung eines Hydridions aus tertiären Aminen, die mindestens eine Methylgruppe am Stickstoff enthalten, mit Dianisyl- und Triphenylcarboniumion in Methylenchlorid und anschließende Ausfällung mit Tetrachlorkohlenstoff ist es uns gelungen die Methylenimmoniumperchlorate (1), (2), (3) und (4) in über 90 %iger Ausbeute herzustellen. Wurde als Hydridacceptor Dianisylmethylperchlorat verwendet, so wurde stets Immoniumsalzbildung, jedoch nie Deprotonierung des Carboniums zum Carben beobachtet.



Bei Versuchen aus Trimethylamin durch Hydridabspaltung das N,N-Dimethylmethylenimmoniumsalz (5) herzustellen, erhielten wir stets eine Mischung von (5) und dem Reaktionsprodukt (6) von (5) mit Trimethylamin.



Die Lösung des Reaktionsgemisches [(5) + (6)] in  $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$  zeigt im NMR-Spektrum nur die Signale von (5) und Trimethylammoniumsalz.



Die C,H;N,Cl-Analyse lieferte für die Salze (1) bis (4) befriedigende Werte. Die Salze sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich.

#### Spektroskopische Eigenschaften.

(1): IR (Nujol, Hostafon,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1668,  $\nu_{\text{CH}_2}$  3140

NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS,  $\delta$  ppm) o- und p- $\text{CH}_3$  2.48, arom.-H 7.13, N- $\text{CH}_3$  4.16, =C-H (trans zu Mesitylen) 9.02, =C-H (cis zu Mesitylen) 8.13  
=CH<sub>2</sub>  $J_{\text{gem}}$  7.2 Hz, long range Kopplung  
 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{H}$  cis 1.3-1.4 Hz, trans 0.8 Hz.

UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  289 nm (755), 263 nm (8207).

(2): IR (Nujol, Hostafon,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1630,  $\nu_{\text{CD}_2}$  2300

NMR ( $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$ , TMS,  $\delta$  ppm) o- u. p- $\text{CH}_3$  2.38, arom.-H 7.19

(3): IR (Nujol, Hostafon,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1675,  $\nu_{\text{CH}_2}$  3155.

NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS,  $\delta$  ppm) tert.-Butylgr. 1.62, N- $\text{CH}_3$  3.85, =CH<sub>2</sub> 8.20

(4): IR (Nujol, Mostafion,  $\text{cm}^{-1}$ )  $\nu_{\text{C=N}} 1670$ ,  $\nu_{\text{CH}_2} 3150$ .

NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMSi,  $\delta$  ppm)  $\text{H}_3\text{C}$  1.55,  $-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$  4.43,  $=\text{CH}_2$  8.30  
 $=\text{CH}_2$   $J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$  186.2 Hz.

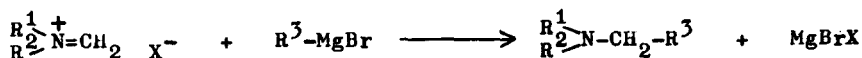
(5): NMR ( $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$ , TMSi,  $\delta$  ppm)  $\text{H}_3\text{C}$  3.96,  $=\text{CH}_2$  8.10.

Die C-H-Valenzschwingungen der Methylengruppen von Methylenimmoniumsalzen kommen, wie durch Vergleich der IR-Spektren der Salze (1) und (2) bewiesen werden konnte, im Bereich von  $3140$  bis  $3155 \text{ cm}^{-1}$  <sup>8)</sup> und die C=N-Schwingungen der untersuchten Salze wurden zwischen  $1668$  und  $1675 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

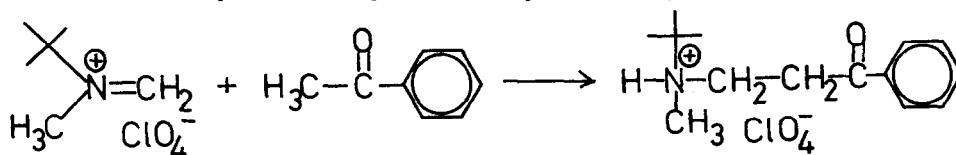
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kommen die Signale der Methylenprotonen im Normalfall zwischen  $\delta$  8.1 bis 8.3 ppm. Im NMR-Spektrum des Salzes (1) erscheint das Signal des trans zum Mesitylenrest stehenden Methylenprotons bei 9.02 ppm, bedingt durch den Anisotropieeffekt des aromatischen Ringes. Im Falle von Salz (4) konnten wir die  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung bestimmen, sie beträgt  $186.2 \text{ Hz}$ , bedingt durch die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des Methylenkohlenstoffatoms und die Polarität der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung.

#### Reaktivität der Methylenimmoniumsalze.

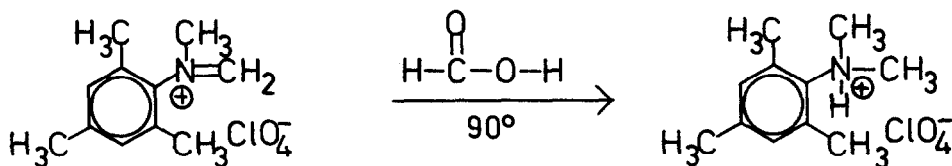
Mit Wasser reagieren die Methylenimmoniumsalze unter Entmethylierung zum sekundären Amin. Grignardreagenzien greifen nucleophil am Methylen-C-Atom an.



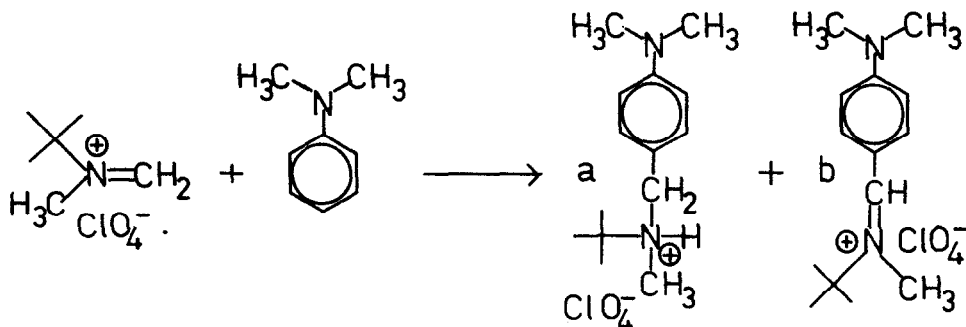
Mit C-H-aciden Verbindungen reagieren die Methylenimmoniumsalze zu Mannich-Basen. Die Reaktion läßt sich durch Säure-Basen-katalyse, z.B. Zusatz von Dimethyl-tert. Butyl-ammoniumperchlorat, beschleunigen.



Beim Erhitzen der Methylenimmoniumsalze mit Ameisensäure wird die Methylengruppe glatt zur Methylgruppe reduziert (Leuckart-Wallach-R.) <sup>9)</sup>.



Mit aromatischen Aminen gehen die Methylenimmoniumsalze elektrophile aromatische Substitution ein. Dabei kann es zum Teil zur Dehydrierung des Substitutionsproduktes zum Immoniumsalz durch noch vorhandenes Methylenimmoniumsalz kommen.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

#### Literaturzitate

- 1) 12. Mitteilung über stabile Carboniumionen.  
1. Mitteilung über Methylenimmoniumsalze.
- 2) J.Hine, *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie*.  
2. Aufl., G.Thieme Verlag Stuttgart, 1966, S.273
- 3) siehe 2) S.283
- 4) R.Huisgen, F.Bayerlein u. W.Heydkamp, *Ber.* 92, 3223 (1959)  
R.Huisgen u. W.Kolbeck, *Tetrahedron Letters* 1965, 783
- 5) C.A.Grob, F.Ostermeyer u. W.Raudenbusch, *Helv.chim.acta* 45, 1672 (1962)  
M.Geisel, C.A.Grob u. R.A.Wohl, " " " 52, 2206 (1969)
- 6) H.Böhme u. M.Haake, *Ber.* 100.3609 (1967) - 22.Mitt.
- 7) Siehe hierzu auch die Untersuchungen von P.S.Skell und J.deLuis  
in 70%iger  $H_2SO_4$  - N.C.Deno, *Chem.&Eng.News* 5.Okt.1964, S.88
- 8) siehe hierzu auch J.Goubeau, E.Allenstein u. A.Schmitt, *Ber.* 97, 884 (1964)
- 9) Diese Untersuchungen wurden von Frl.cand.chem.Liselotte Ruchti  
ausgeführt.