

ZUR DEPROTONIERUNG VON CHLOROMETHYLENIMINIUMCHLORIDEN

Horst Böhme\* und Paulus Sutoyo

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Philipps-Universität  
D 3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

Abstract: Deprotonation of chloromethyleniminium chlorides (1, 13) leads to cis-trans-isomeres 1,2-diamino-1,2-dichloro-ethenes (2a, 2b resp. 14a, 14b); their reactivity is described.

Während Deprotonierungen von Methyleniminiumchloriden mit tert. Aminen, die vermutlich über Carbenzwischenstufen zu 1,2-Diaminoethenderivaten führen, beschrieben sind<sup>1)2)</sup>, ist über ähnliche Umsetzungen von Chloromethyleniminiumsalzen anscheinend nichts bekannt<sup>3)</sup>.

Tropften wir unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluss und Eiskühlung zur Suspension von Chloromethylen(dimethyl)iminiumchlorid (1) in wasserfreiem Tetrahydrofuran die äquimolare Menge (Diisopropyl)ethylamin<sup>4)</sup>, so färbte sich das Gemisch zunächst gelb und bei Raumtemperatur anschließend rotbraun. Nach 2 Stunden wurde ausgefallenes Hydrochlorid der Hünig-Base über eine Fritte abgetrennt. Beim Einengen des Filtrats hinterblieben rötliche Plättchen, die nach Sublimation (Luftbad 30-40°C, 10<sup>-2</sup> Torr) farblos anfielen und sehr feuchtigkeits- und wärmeempfindlich waren. Auch unter Argon waren sie bei Raumtemperatur nur wenige Stunden haltbar und auf Filtrierpapier gestreut zersetzten sie sich spontan unter Rauchbildung zu einer braunschwarzen Masse. Unverändert blieben sie bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs oder auch gelöst in tert. Aminen wie Triethylamin oder Hünig-Base.

Das Massenspektrum der isolierten Kristalle wies 3 Molekülpeaks (m/e 182, 184 und 186) im Intensitätsverhältnis 100:66:10 auf, der typischen Isotopenverteilung von zweifach durch Chlor substituierten Molekeln. Da der Wert 182 der doppelten Molmasse des hypothetischen Chlor(dimethylamino)carbens (2) entsprach, lag der Schluß nahe auf das durch dessen Dimerisierung entstandene 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)-ethen (3). Auch die übrigen im MS zu er-



41.43 (d;  $^3J_{\text{CNCF}} = 3 \text{ Hz}$ ). -  $\{^1\text{H}\}$ - $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta = -144$  (s). Die NMR-Spektren deuten somit auf das Vorliegen von nur einem Diastereomer und zwar in Analogie zu Berechnungen für 1,2-Diamino-1,2-difluorethen<sup>12)</sup> vermutlich die trans-Form 10.

Rührte man 3 in Acetonitrillösung mit einem Überschuß von suspendiertem Kaliumcyanid in Gegenwart von 18-Crown-6 drei Tage lang bei Raumtemperatur, trennte dann die Feststoffanteile über eine Fritte ab und engte das Filtrat ein, so hinterblieb ein brauner, zähflüssiger Rückstand. Er wurde in Dichlormethan gelöst, über eine kurze Säule von Kieselgel filtriert und anschließend destilliert (Luftbad  $95^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr). In 30% Ausbeute wurde, wie Elementaranalyse, IR-, H- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lehrten, ein 2:3-Gemisch von cis- und trans-1,2-Dicyan-bis(dimethylamino)-ethen (7a bzw. 7b) isoliert, Verbindungen, die bereits durch Methylierung von 1,2-Diamino-1,2-dicyan-ethen dargestellt wurden<sup>8)</sup>.

Mit Natriumazid reagierte 3 in Tetrahydrofuran unter Stickstoffentwicklung, die nach 12-stündigem Rühren bei Raumtemperatur beendet war. Nach Einengen der von festen Anteilen befreiten, hellgelben Lösung hinterblieb N,N-Dimethylcyanamid (12), dessen Menge darauf schließen ließ, daß 2 Mol davon aus 1 Mol 3 entstanden waren (Ausbeute 60%). In Analogie zu Beobachtungen bei anderen  $\alpha$ -Chlorenaminen<sup>9)</sup> dürfte sich zunächst unter Abspaltung von Stickstoff ein Aminoazirin 11 bilden; dieses zerfällt vermutlich in N,N-Dimethylcyanamid (12)



