

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER und HANS PETER BEYERLIN

Säureamid-Reaktionen, XLIV¹⁾

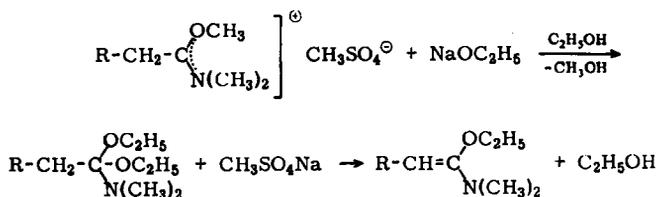
Keten-*O,N*-acetale und Keten-aminale aus Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 20. Mai 1964)

Durch Umsetzung von Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten mit Alkoholat entstehen in guten Ausbeuten Keten-*O,N*-acetale, durch Umsetzung mit sekundären Aminen Tetraalkylamidinium-methylsulfate. Letztere lassen sich mit Natriumhydrid in Ketenaminale überführen.

Wir berichteten bereits über die Umsetzung des *N,N*-Dimethyl-formamid-Dimethylsulfat-Adduktes mit Natriumäthylat zu *N,N*-Dimethyl-formamid-diäthylacetal²⁾. Diese Reaktion erwies sich als die bequemste Methode zur Darstellung dieser Verbindung.

Wir setzten jetzt Dimethylsulfat-Addukte höherer Säureamide¹⁾ mit Alkoholaten um. Dabei entstehen zunächst ebenfalls Säureamid-acetale, die teilweise unter Alkoholabspaltung Keten-Derivate bilden. Diese Gemische aus Amidacetal und Keten-*O,N*-acetal lassen sich durch Erhitzen unter Rückfluß über metallischem Calcium in die reinen Keten-*O,N*-acetale überführen (Tab. 1).



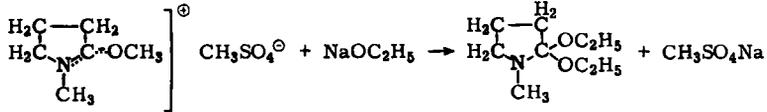
Tab. 1. Keten-*O,N*-acetale aus *N,N*-Dialkyl-carbonsäureamid-Dimethylsulfat-Addukten

-Dimethylsulfat-Addukt	Alkohol	Keten- <i>O,N</i> -acetal	Ausb. % d. Th.
<i>N,N</i> -Dimethyl-acetamid-	Äthanol	1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen	74
<i>N,N</i> -Dimethyl-acetamid-	Methanol	1-Dimethylamino-1-methoxy-äthylen	58
<i>N,N</i> -Diäthyl-acetamid-	Äthanol	1-Diäthylamino-1-äthoxy-äthylen	67
<i>N,N</i> -Diäthyl-acetamid-	Methanol	1-Diäthylamino-1-methoxy-äthylen	48
<i>N,N</i> -Dimethyl-propionamid-	Äthanol	1-Dimethylamino-1-äthoxy-propen-(1)	59
<i>N,N</i> -Dimethyl-propionamid-	Methanol	1-Dimethylamino-1-methoxy-propen-(1)	57
<i>N,N</i> -Dimethyl-butyramid-	Äthanol	1-Dimethylamino-1-äthoxy-buten-(1)	69

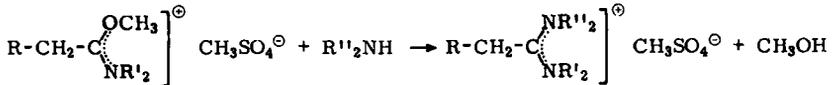
¹⁾ XLIII. Mittel.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. P. BEYERLIN, Chem. Ber. 97, 3076 [1964], vorstehend.

²⁾ H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Angew. Chem. 73, 493 [1961]; s. auch G. SIMCHEN, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart S. 74 [1962]; H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. 96, 1350 [1963].

unter Austausch der Methoxy- gegen die Äthoxy-Gruppe auf der Amidacetal-Stufe stehen. Wir isolierten in 73-proz. Ausb. das 2,2-Diäthoxy-1-methyl-pyrrolidin, das auch H. MEERWEIN und Mitarbb.⁹⁾ aus dem Fluorborat-Komplex und Äthanol in 60-proz. Ausb. und H. und K. BREDERECK¹⁰⁾ in 40-proz. Ausb. aus dem Phosgen-Addukt und Äthanol erhalten hatten. Auch durch Erhitzen i. Vak. über Calcium läßt sich keine Alkoholabspaltung erzwingen.



Setzt man die Dimethylsulfat-Addukte der *N,N*-Dialkyl-acet- bzw. -propionsäureamide mit Dialkylamin in Dimethylsulfoxyd um, so erfolgt unter Austausch der Methoxy- gegen die Dialkylamino-Gruppe die Bildung von Tetraalkylamidinium-Salzen (Tab. 2).



Tab. 2. Tetraalkylamidinium-methylsulfate aus *N,N*-Dialkyl-carbonsäureamid-Dimethylsulfat-Addukten und Dialkylaminen

-Dimethylsulfat-Addukt	Amin	-amidinium-methylsulfat	Ausb. % d. Th.
<i>N,N</i> -Dimethyl-acetamid-	Dimethylamin	Tetramethyl-acet-	91
<i>N,N</i> -Diäthyl-acetamid-	Diäthylamin	Tetraäthyl-acet-	69
<i>N,N</i> -Dimethyl-propionamid-	Dimethylamin	Tetramethyl-propion-	85

Die Tetraalkylamidinium-methylsulfate sind gelbe bis braune, in Wasser und Alkohol lösliche Öle. Ein Austausch des Methylsulfat-Anions gegen Pikrat, Perchlorat oder Fluorborat gelang nicht. Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen die für Methylsulfate charakteristischen SO-Banden bei 1060 und 1224/cm. Die Lage der C=N-Bande in den Dimethylsulfat-Addukten und den Amidinium-methylsulfaten ist nur wenig verschieden, da lediglich ein Übergang eines O=C=N- in ein N=C=N-Bindungssystem erfolgt. Die Erniedrigung in den Amidiniumsalzen um 30–50/cm kann durch den geringeren Doppelbindungscharakter der C–N-Bindung gegenüber der in den Addukten erklärt werden.

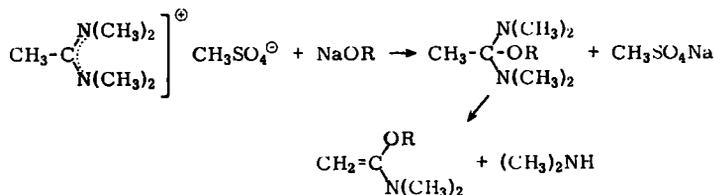
Wir haben oben über die Darstellung von Amidacetalen und Keten-*O,N*-acetalen berichtet. Es lag nun nahe, auch die Amidinium-methylsulfate mit Natriumalkoholat umzusetzen, um so zu Aminalestern bzw. Ketenaminalen zu gelangen.

Bei der Umsetzung von Tetramethylacetamidinium-methylsulfat mit Natriumäthylat konnten wir jedoch nur 1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen, d. h. ein Keten-*O,N*-acetal isolieren. Offensichtlich reagiert das Amidinium-methylsulfat zunächst

⁹⁾ H. MEERWEIN, P. BORNER, O. FUCHS, H. J. SASSE, H. SCHRODT und J. SPILLE, Chem. Ber. **89**, 2060 [1956].

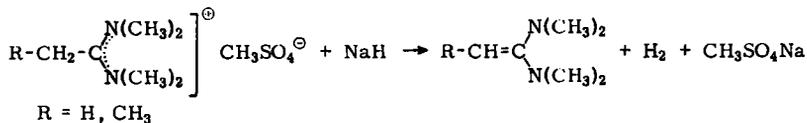
¹⁰⁾ Chem. Ber. **94**, 2278 [1961].

unter Alkohol-Anlagerung zum Aminalester, der jedoch instabil ist und unter Dimethylamin-Abspaltung in das Keten-*O,N*-acetal übergeht.



Der Versuch, Monomethylsulfat in Gegenwart von Triäthylamin, Pyridin, Picolin oder Chinolin aus dem Amidinium-methylsulfat abzuspalten, führte ebenfalls nicht zum Ketenaminale.

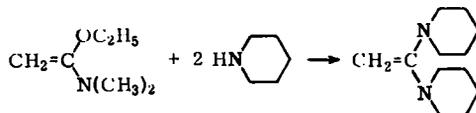
Dagegen gelang die Abspaltung von Monomethylsulfat mit Natriumhydrid aus Tetramethyl-acetamidinium- und Tetramethyl-propionamidinium-methylsulfat unter Bildung von 1.1-Bis-dimethylamino-äthylen (76% Ausb.) bzw. -propen-(1) (57% Ausb.).



Im Falle des Tetraäthylamidinium-methylsulfats gelang dagegen die Reaktion mit Natriumhydrid nicht.

Die beiden bisher nicht bekannten Ketenaminale sind blaßgelbe, aminartig riechende Flüssigkeiten, die in Wasser nur schwer löslich sind. Beim Stehenlassen färben sie sich rasch gelb bis braun, beim Destillieren unter Normaldruck erfolgt Zersetzung. Das 1.1-Bis-dimethylamino-äthylen läßt sich i. Vak. unzersetzt destillieren. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen zeigen bei 1620–1640/cm scharfe Banden, die einer C=C-Doppelbindung zugeordnet werden müssen.

Bei dem Versuch, Ketenaminale aus den Keten-*O,N*-acetalen durch Reaktion mit sekundären Aminen darzustellen, erhielten wir sehr unterschiedliche Ergebnisse. 1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen z. B. reagierte mit Diäthyl- oder Di-*n*-butylamin lediglich zu einem geringen Teil unter Austausch der Aminogruppe. Die Äthoxygruppe blieb stets erhalten. Mit Diisobutylamin und *N*-Monomethylanilin erfolgte keine Reaktion. Dagegen erhielten wir mit Piperidin in 85-proz. Ausb. das 1.1-Dipiperidino-äthylen.



In der Reihe der Ketenaminale waren bereits 1.1-Bis-diäthylamino-äthylen und 1.1-Bis-[di-*n*-butylamino]-äthylen aus Keten-diäthylacetal und Dialkylamin dargestellt worden⁴⁾. H. BÖHME und F. SOLDAN¹¹⁾ hatten 1.1-Dipiperidino- und 1.1-Dimorpholino-äthylen aus

¹¹⁾ Chem. Ber. 94, 3109 [1961].

Keten-diäthylacetal und Piperidin bzw. Morpholin erhalten, H. BAGANZ und L. DOMASCHKE¹²⁾ aus Orthoessigester und den entsprechenden Aminen. C. JUTZ und H. AMSCHLER¹³⁾ beschreiben die Darstellung von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-amidinium-Salzen aus Carbonsäure oder Carbonsäure-*N*-methylaniliden mit Phosphoroxchlorid in Methylanilin. Die Salze, die in α -Stellung noch Wasserstoffatome tragen, konnten sie mit starken Basen in die Keten-aminale umwandeln. Außerdem liegen mehrere Veröffentlichungen über 1.1-Bis-dialkylamino-äthylene vor, die in 2-Stellung verschiedene Substituenten tragen^{10,14-16)}. •

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines zur Darstellung von Keten-O.N-acetalen: Man läßt das *Säureamid-Dimethylsulfat-Addukt* unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur zur *Natriumalkoholat-Lösung* tropfen, rührt danach 3 Stdn. bei der angegebenen Temperatur, destilliert den Alkohol und das Acetal i. Vak. gemeinsam in eine eisgekühlte Vorlage und fraktioniert das Destillat über eine Füllkörperkolonne. Das Gemisch aus *Säureamid-acetal* und *Keten-O.N-acetal* wird über *metallischem Calcium* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, danach die Flüssigkeit abdestilliert und zur Analyse nochmals über wenig Calcium über eine Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. Es entstehen farblose bis schwach gelbe, aminartig riechende Flüssigkeiten, die sich beim Stehenlassen verfärben. Aus diesem Grunde ergeben sich in einigen Fällen bei der Analyse kleine Abweichungen. Die Mol.-Gew.-Bestimmung erfolgte kryoskopisch in Benzol.

1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen: Aus 106.7 g (0.5 Mol) *N,N-Dimethyl-acetamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Äthanol* erhält man bei Raumtemperatur 59 g Gemisch vom Sdp. 126–129° und Mol.-Gew. 135. Nach Erhitzen über 8 g *Calcium* Ausb. 42.4 g (74% d. Th.), Sdp. 126° (Lit.⁵⁾; Sdp. 124°, n_D^{20} 1.4367.

$C_6H_{13}NO$ (115.2) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16
Gef. C 62.29 H 11.27 N 12.31 Mol.-Gew. 116

1-Dimethylamino-1-methoxy-äthylen: Aus 106.7 g (0.5 Mol) *N,N-Dimethyl-acetamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 200 ccm absol. *Methanol* erhält man bei Raumtemperatur 41.5 g Gemisch vom Sdp. 105–110° und Mol.-Gew. 122. Ausb. nach Erhitzen über 8 g *Calcium* 29.5 g (58% d. Th.), Sdp. 104–105°, n_D^{20} 1.4334.

$C_5H_{11}NO$ (101.1) Ber. C 59.37 H 10.96 N 13.85
Gef. C 59.11 H 10.71 N 13.75 Mol.-Gew. 105

1-Diäthylamino-1-äthoxy-äthylen: Aus 120.7 g (0.5 Mol) *N,N-Diäthyl-acetamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Äthanol* erhält man bei 30–40° 52 g Gemisch vom Sdp. 157° und Mol.-Gew. 151. Nach Erhitzen über 5 g *Calcium* Ausb. 47.8 g (67% d. Th.), Sdp. 158–160° (Lit.⁴⁾; Sdp. 40 73–89°, n_D^{20} 1.4402.

$C_8H_{17}NO$ (143.2) Ber. C 67.09 H 11.96 N 9.78
Gef. C 66.15 H 12.06 N 9.52 Mol.-Gew. 141

1-Diäthylamino-1-methoxy-äthylen: Aus 120.7 g (0.5 Mol) *N,N-Diäthyl-acetamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 200 ccm absol. *Methanol* erhält man bei

12) Chem. Ber. **95**, 2095 [1962].

13) Chem. Ber. **96**, 2100 [1963].

14) R. GOMPPER und W. TÖPFL, Chem. Ber. **95**, 2871 [1962].

15) M. J. MIDDLETON und V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 [1958].

16) H. D. STACHEL, Chem. Ber. **93**, 1059 [1960].

Raumtemperatur 36 g Gemisch, Sdp. 140°, Mol.-Gew. 144. Nach Erhitzen über 5 g *Calcium* Ausb. 31.5 g (48% d. Th.), Sdp. 142°, n_D^{20} 1.4442.

$C_7H_{15}NO$ (129.2) Ber. C 65.07 H 11.70 N 10.84
Gef. C 64.92 H 11.82 N 10.82 Mol.-Gew. 130

1-Dimethylamino-1-äthoxy-propen-(1): Aus 113.7 g (0.5 Mol) *N,N-Dimethyl-propionamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Äthanol* erhält man bei Raumtemperatur 48.7 g Gemisch, Sdp. 138–141°, Mol.-Gew. 149. Nach Erhitzen über 8 g *Calcium* Ausb. 38.2 g (59% d. Th.), Sdp. 137°, n_D^{20} 1.4331.

$C_7H_{15}NO$ (129.2) Ber. C 65.07 H 11.70 N 10.84
Gef. C 65.03 H 11.88 N 10.91 Mol.-Gew. 131

1-Dimethylamino-1-methoxy-propen-(1): Aus 113.7 g (0.5 Mol) *N,N-Dimethyl-propionamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Methanol* erhält man bei Raumtemperatur 45.8 g Gemisch, Sdp. 117–120°, Mol.-Gew. 134. Nach Erhitzen über 10 g *Calcium* Ausb. 32.5 g (57% d. Th.), Sdp. 117–118°, n_D^{20} 1.4250.

$C_6H_{13}NO$ (115.2) Ber. C 62.57 H 11.38 N 12.16
Gef. C 62.82 H 11.73 N 10.73 Mol.-Gew. 118

1-Dimethylamino-1-äthoxy-buten-(1): Aus 120.7 g (0.5 Mol) *N,N-Dimethyl-butynamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Äthanol* erhält man bei einer Reaktionstemperatur von 40–50° 87.5 g Gemisch, Sdp. 152–155°, Mol.-Gew. 165. Nach Erhitzen über 8 g *Calcium* Ausb. 49.5 g (69% d. Th.), Sdp. 154–156°, n_D^{20} 1.4330.

$C_8H_{17}NO$ (143.2) Ber. C 67.10 H 11.95 N 9.78
Gef. C 65.10 H 11.91 N 9.70 Mol.-Gew. 145

β -*Dimethylamino- β -äthoxy-acrylsäure-dimethylamid*: Man läßt 28.4 g (0.1 Mol) *Malonsäure-bis-dimethylamid-Dimethylsulfat-Addukt*¹⁾ bei 50–60° zu 2.6 g (0.11 g-Atom) *Natrium* in 100 ccm absol. *Äthanol* zutropfen, rührt 4 Stdn. bei derselben Temperatur, kühlt auf 0° ab, filtriert das ausgefallene *Natriummethylsulfat* ab, destilliert aus dem Filtrat den Alkohol ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak.; Ausb. 11.5 g (62% d. Th.) gelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 141–142°, n_D^{20} 1.5124.

$C_9H_{18}N_2O_2$ (186.2) Ber. C 58.03 H 9.74 N 15.04 Gef. C 57.68 H 9.66 N 15.22

2.2-Diäthoxy-1-methyl-pyrrolidin: Man läßt 112.6 g (0.5 Mol) *N-Methyl-pyrrolidon-(2)-Dimethylsulfat-Addukt*¹⁾ bei 50–60° zu 13.8 g (0.6 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Äthanol* zutropfen, rührt 3 Stdn. bei derselben Temperatur, destilliert die Flüssigkeit i. Vak. in eine eisgekühlte Vorlage, destilliert aus dem Destillat *Äthanol* ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak.; Ausb. 63.5 g (73% d. Th.) fast farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehenlassen sehr schnell gelb bis braun färbt. Sdp.₁₀ 57–58°, n_D^{20} 1.4373 (Lit.⁵⁾; Sdp.₁₁ 59–60°, n_D^{20} 1.4376).

Allgemeines zur Darstellung von tetraalkyl-substituierten Amidinium-methylsulfaten: Man läßt das *Säureamid-Dimethylsulfat-Addukt* unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur zur Lösung des *Amins* in *Dimethylsulfoxyd* tropfen, rührt danach 3 Stdn. bei der angegebenen Temperatur, destilliert alle flüchtigen Bestandteile (überschüssiges *Amin*, gebildetes *Methanol*, nicht umgesetztes *Addukt* und *Dimethylsulfoxyd*) i. Hochvak. ab (Badtemp. am Ende der Destillation ca. 130°), fällt das zurückbleibende flüssige *Amidiniumsalz* aus *Aceton*/*Äther* um, schüttelt es zweimal mit *Äther* aus und erwärmt es i. Vak., um *Ätherreste* zu entfernen.

Die erhaltenen Öle, die sich nur durch Umfällen reinigen lassen, stimmen in den N-Werten ungefähr mit den berechneten Werten überein. Bei den C-Werten zeigen sich z. T. größere Abweichungen.

Tetramethyl-acetamidinium-methylsulfat: Aus 213.2 g (1 Mol) *N,N-Dimethyl-acetamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 90 g (2 Mol) *Dimethylamin* in 200 ccm Dimethylsulfoxyd erhält man bei Raumtemperatur 206.4 g (91 % d. Th.) gelbes, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4861, das zur Analyse dreimal aus Aceton/Äther umgefällt wurde.

$C_7H_{18}N_2O_4S$ (226.3) Ber. N 12.38 Gef. N 11.98

Tetraäthyl-acetamidinium-methylsulfat: Aus 241.3 g (1 Mol) *N,N-Diäthyl-acetamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 110 g (1.5 Mol) *Diäthylamin* in 150 ccm Dimethylsulfoxyd erhält man nach 4stdg. Reaktion bei 50–60° 194.2 g (69 % d. Th.) braunrotes, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4467.

$C_{11}H_{26}N_2O_4S$ (282.4) Ber. N 9.92 Gef. N 9.98

Tetramethyl-propionamidinium-methylsulfat: Aus 113.7 g (0.5 Mol) *N,N-Dimethyl-propionamid-Dimethylsulfat-Addukt* und 45 g (1 Mol) *Dimethylamin* in 150 ccm Dimethylsulfoxyd erhält man nach 4stdg. Reaktion bei 50–60° 102.7 g (85 % d. Th.) gelbes, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4667.

$C_8H_{20}N_2O_4S$ (240.4) Ber. N 11.65 Gef. N 10.10

Umsetzung von Tetramethyl-acetamidinium-methylsulfat mit Natriumäthylat: Man läßt 113.2 g (0.5 Mol) Tetramethyl-acetamidinium-methylsulfat unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur zu 13.8 g (0.6 g-Atom) Natrium in 250 ccm absol. Äthanol tropfen und rührt danach 3 Stdn. Nach Abdestillieren des Alkohols und des Reaktionsproduktes i. Vak. in eine eisgekühlte Vorlage wird das Destillat fraktioniert über eine Füllkörperkolonne destilliert. Ausb. 49.5 g Gemisch (Mol.-Gew. 137), das über 8 g Calcium 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt wird. Nach Abdestillieren erhält man 39.5 g (68 % d. Th.) *1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen*, Sdp. 125°, n_D^{20} 1.4370 (s. oben).

1.1-Bis-dimethylamino-äthylen: Zu der Suspension von 29.0 g (0.6 Mol) 50-proz. *Natriumhydrid*-Suspension (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) in 200 ccm Dimethylsulfoxyd läßt man langsam bei Raumtemperatur 113.2 g (0.5 Mol) *Tetramethyl-acetamidinium-methylsulfat* zutropfen, rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde., destilliert von den beiden gebildeten Schichten die obere i. Vak. in eine eisgekühlte Vorlage und fraktioniert das Destillat über eine kleine Einstichkolonne i. Vak. Ausb. 43.6 g (76 % d. Th.) farblose Flüssigkeit von aminartigem Geruch, die sich rasch gelb färbt. Sdp.₇₆₀ 115°, Sdp.₁₃ 22°, n_D^{20} 1.4518.

$C_6H_{14}N_2$ (114.2) Ber. C 63.11 H 12.36 N 24.54 Gef. C 61.98 H 12.11 N 23.91

1.1-Bis-dimethylamino-propen-(1): Aus 24 g (0.1 Mol) *Tetramethyl-propionamidinium-methylsulfat* und 5 g (0.11 Mol) 50-proz. *Natriumhydrid*-Suspension (Fa. Fluka, Buchs, Schweiz) in 50 ccm Dimethylsulfoxyd erhält man wie vorstehend beschrieben 7.3 g (57 % d. Th.) einer schwach gelben, aminartig riechenden Flüssigkeit, die sich rasch braun färbt. Sdp.₇₆₀ 135°, Sdp.₁₂ 30°, n_D^{20} 1.4587.

$C_7H_{16}N_2$ (128.2) Ber. C 65.57 H 12.58 N 21.85 Gef. C 65.43 H 12.64 N 22.06

1.1-Dipiperidino-äthylen: 11.5 g (0.1 Mol) *1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthylen* (s. o.) werden mit 21.3 g (0.25 Mol) *Piperidin* 2 Stdn. über 2 g (0.05 g-Atom) Calcium unter Rückfluß erhitzt, danach wird das überschüssige Piperidin abdestilliert und der Rückstand über eine kleine Kolonne i. Vak. fraktioniert. Ausb. 16.5 g (85 % d. Th.), Sdp.₁₀ 120° (Lit.¹²): Sdp.₁₂ 123–124°.