



PATENTSCHRIFT

1 212 069

Deutsche Kl.: 12 o - 19/03

Nummer: 1 212 069

Aktenzeichen: B 77574 IV b/12 o

Anmeldetag: 8. Juli 1964

Auslegetag: 10. März 1966

Ausgabetag: 15. September 1966

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Für die Herstellung von Keten-O,N-acetalen sind in der Literatur drei Darstellungsmethoden beschrieben. Erstmals wurde diese Verbindungsklasse durch Umsetzung von Keten-O,O-acetalen mit sekundären Aminen erhalten (J. Amer. chem. Soc., 62, S. 1281 [1940], und 67, S. 202 [1945]). Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß zuerst die nicht einfach zugänglichen, wenig beständigen Ketenacetale hergestellt werden müssen, und daß weiterhin die Ausbeuten bei der Umsetzung mit den sekundären Aminen zum Teil sehr schlecht sind. Eine zweite Darstellungsmethode beruht auf der Umsetzung von Äthoxyacetylen mit Dialkylaminen (vgl. dazu Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc. 57 B, 270 [1954]; C. A., 49, S. 8798 [1955]). Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der gleichzeitigen Bildung von Ketenaminalen und der über mehrere Stufen verlaufenden Synthese des Äthoxyacetylen.

Ein drittes Verfahren ist in Liebigs Ann. Chem., 641, S. 1 (1961), beschrieben. Dabei wird N,N-Dimethylacetamid mit dem in nicht einfacher Weise darzustellenden Triäthylxonium-fluoborat zum Imidoester-fluoborat umgesetzt und daraus mit Natriumäthylat ein Gemisch von Dimethylacetamid-diäthylacetal und 1-Äthoxy-1-dimethylamino-äthylen gewonnen. Eine Umrechnung der in der genannten Literaturstelle in Gramm angegebenen Ausbeute an Keten-O,N-acetal ergibt eine Ausbeute von 34% der Theorie.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Keten-O,N-acetalen gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Dialkylsulfatkomplexe N,N-dialkylsubstituierter Carbonsäureamide, die am C-Atom ein H-Atom tragen, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Alkoholat oder einem aliphatischen Amin umsetzt. Als Reaktionsprodukt erhält man im Falle stark CH-acider Carbonsäureamide direkt die Keten-O,N-acetale in reiner Form. Bei den in der α -Stellung weniger aktivierten Carbonsäureamiden sind die Keten-O,N-acetale mit Amidacetalen verunreinigt. Durch Destillation, am besten über Calcium, läßt sich jedoch der Amidacetalanteil leicht in Keten-O,N-acetal überführen.

Die Vorteile dieses neuen Verfahrens gegenüber den bisher beschriebenen liegen in der allgemeinen Anwendbarkeit, in der leichten Zugänglichkeit und der einfachen Handhabung der Dialkylsulfat-Säureamid-Komplexe sowie der unter milden Bedingungen glatt ablaufenden Reaktion und in den ungleich höheren Ausbeuten an Keten-O,N-acetalen.

Die Keten-O,N-acetale dienen als Textilhilfsmittel und als Zwischenprodukte zur Darstellung von Cyaninfarbstoffen.

Verfahren zur Herstellung von Keten-O,N-acetalen

Patentiert für:

Dr. Hellmut Bredereck,
Stuttgart W, Zeppelinstr. 149

Als Erfinder benannt:

Dr. phil. Hellmut Bredereck,
Dr. Franz Effenberger, Stuttgart;
Dr. Gerhard Simchen, Ludwigsburg;
Dipl.-Chem. Hans Peter Beyerlin,
Stuttgart-Feuerbach

2

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren der Erfindung:

Beispiel 1

106,7 g (0,5 Mol) N,N-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Komplex läßt man bei Raumtemperatur zur Lösung von 13,6 g (0,6 Mol) Natrium in 200 ccm absolutem Methanol tropfen und rührt anschließend noch 3 Stunden. Danach werden Alkohol und Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum vom Natriummethylsulfat abgetrennt. Aus dem Destillat wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand über 8 g metallischem Calcium fraktioniert.

Ausbeute an 1-Methoxy-1-dimethylamino-äthylen: 30,5 g (61% der Theorie); Sdp. 104 bis 105°C, $n_D^{20} = 1,4334$.

Beispiel 2

113,7 g (0,5 Mol) N,N-Dimethylpropionamid-Dimethylsulfat-Komplex läßt man bei Raumtemperatur zur Lösung von 13,8 g (0,6 Mol) Natrium in 250 ccm absolutem Äthanol tropfen und rührt anschließend noch 3 Stunden. Danach werden Alkohol und Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum vom Natriummethylsulfat abgetrennt. Aus dem Destillat wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand über 8 g metallischem Calcium fraktioniert. Ausbeute an 1-Äthoxy-1-dimethylamino-propylen-1: 38,2 g (60% der Theorie); Sdp. 137°C, $n_D^{20} = 1,4331$.

Beispiel 3

28,4 g (0,1 Mol) Malonsäure-bis-dimethylamid-Dimethylsulfat-Komplex läßt man bei 50 bis 60°C zur Lösung von 2,6 g (0,11 Mol) Natrium in 100 ccm absolutem Äthanol tropfen und rührt anschließend noch 4 Stunden. Dann wird Natriummethylsulfat abfiltriert und das Filtrat fraktioniert.

Ausbeute an ω -Äthoxy- ω -dimethylamino-acrylsäure-dimethylamid: 11,5 g (62% der Theorie); Sdp.₁₀ 141 bis 142°C, $n_D^{20} = 1,5124$.

Beispiel 4

21,3 g (0,1 Mol) N,N-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Komplex läßt man zur Lösung von 21 g (0,11 Mol) Triisopropanolamin in siedenden absoluten Methanol tropfen und rührt noch 6 Stunden. Danach werden Alkohol und Reaktionsprodukt abdestilliert und das Reaktionsprodukt über 1 g metallischem Calcium fraktioniert. Ausbeute an 1-Methoxy-1-dimethylamino-äthylen: 4 g (40% der Theorie); Sdp. 104 bis 105°C, $n_D^{20} = 1,4334$.

Beispiel 5

42,6 g (0,2 Mol) N,N-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Komplex läßt man zur Suspension von 15,5 g (0,22 Mol) Kaliummethylat in siedenden absoluten Benzol tropfen und rührt noch 2 Stunden. Danach werden Benzol und Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum vom Natriummethylsulfat abgetrennt. Aus dem Destillat wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand über 2 g Calcium fraktioniert. Ausbeute an 1-Methoxy-1-dimethylamino-äthylen: 10 g (50% der Theorie); Sdp. 104 bis 105°C, $n_D^{20} = 1,4334$.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Keten-O,N-acetalen, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylsulfatkomplexe N,N-dialkylsubstituierter Carbonsäureamide, die am α -C-Atom ein H-Atom tragen, in einem organischen Lösungsmittel mit einem Alkoholat oder einem aliphatischen Amin umsetzt.