

[5] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2045 (1965).

[6] Die von der Rührgeschwindigkeit abhängige Reaktionszeit beträgt bei -40°C 3–6 Std.

[7] Zusammenfassung: F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M. V. Sargent u. R. Wolowsky, Spec. Publ. No. 21 (Chem. Soc., London), S. 75.

[8] J. A. Pople u. K. G. Untch, J. Amer. chem. Soc. 88, 4811 (1966).

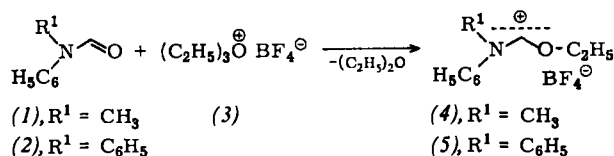
[9] NMR-Spektrum von Cyclopropyllithium: D. Seyferth u. H. M. Cohen, J. organometallic Chem. 1, 15 (1963/64).

[10] (2) konnte NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

C–N-Spaltung bei O-alkylierten Formamiden^[1,2]

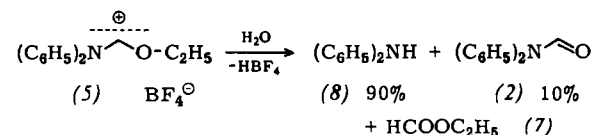
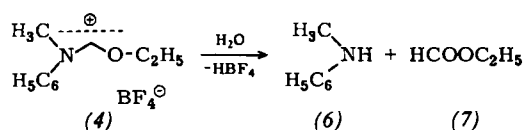
Von H. G. Nordmann und F. Kröhnke^[*]

Wir stellten aus N-Methylformanilid (1) und Diphenylformamid (2) durch Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorborat (3) die O-alkylierten Formamide (Äthoxy-N-methylanilino- bzw. Äthoxy-N,N-diphenylaminomethylum-tetrafluorborat) (4) bzw. (5) her^[3,4].

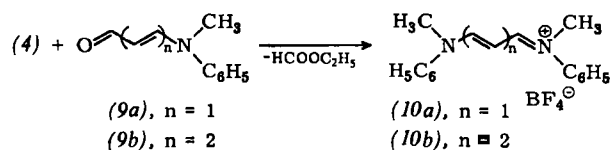


(4) und (5) sind kristalline, gegen Luftfeuchtigkeit relativ unempfindliche Substanzen, die sich aus Acetonitril/Äther umkristallisieren lassen. Ihre Struktur wurde durch Analysen und NMR-Spektren gesichert. Charakteristisch ist die durch Einführung der positiven Ladung hervorgerufene Verschiebung des Formyl-H-Signals von 8.27 ppm nach 8.48 ppm [(1) → (4)] und von 8.55 ppm nach 8.82 ppm [(2) → (5)] (δ-Werte; in CDCl_3 ; TMS als innerer Standard).

(4) reagiert mit überschüssigem Wasser bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu N-Methylanilin (6) und Ameisensäureäthylester (7); (5) ergibt dabei Diphenylamin (8), Diphenylformamid (2) und Ameisensäureäthylester (7) (Analytik: NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie),



(4) und (5) übertragen den Aminrest bei Raumtemperatur in Methylchlorid praktisch quantitativ auf vinyloge Säureamide (9) und ähnliche Carbonylverbindungen. Auf diese Weise lassen sich z.B. symmetrische vinyloge Amidiniumsalze (10) darstellen.



Die obigen Ergebnisse stehen im Einklang mit der leichten hydrolytischen C–N-Spaltung bei O-alkylierten und O-acylierten vinylogen Säureamiden sowie bei vinylogen Formimidchloriden. Diese C–N-Spaltung ist die Grundlage für die

Bildung symmetrischer vinyloger Amidiniumsalze aus vinylogen Säureamiden in alkylierendem oder acylierendem Medium (= „Symmetrie-Reaktion“) sowie für die Synthese von β-Chlor-vinylaldehyden^[2].

Entsprechend liefert das Hydrochlorid des Dimethylformamidacetal (11) unter hydrolytischer C–N-Spaltung nach Meerwein^[4] quantitativ das Hydrochlorid des abgespaltenen Amins.

Demgegenüber fand Brederick^[5], daß das Dimethylformamid-acetal (12) – das bei der Dissoziation in einem inerten Lösungsmittel ebenfalls ein O-alkyliertes Formamid wie (4) oder (5) bildet – bei der Hydrolyse überwiegend C–O-Spaltung, d.h. Entalkylierung zum Dimethylformamid erfährt.



Äthoxy-N-methylanilino-methylum-tetrafluorborat (4)

19 g (100 mmol) (3) werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung mit 14.86 g (110 mmol = 13.50 ml) (1) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Aus der sich bildenden Ätherschicht kristallisiert (4) innerhalb von 30 min aus (Eiskühlung). Man saugt die Substanz ab und wäscht sie mit wasserfreiem Äther, bis sie farblos und trocken ist. Sie muß im Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt werden. Ausbeute: 25.1 g (100%). Zur Reinigung wird (4) bei Raumtemperatur in trockenem Acetonitril gelöst, mit Aktivkohle behandelt und bei 0°C mit wasserfreiem Äther gefällt [2 ml Acetonitril/10 ml Äther/1 g (4)]. Farblose, schmale Blättchen, Fp = $104\text{--}106^{\circ}\text{C}$ (unscharf; im zugeschmolzenen Röhrchen). – Ähnlich wurde (5) dargestellt: farblose Stäbchen vom Fp = $92\text{--}94^{\circ}\text{C}$ (unscharf).

Methyl[3-(N-methylanilino)propenyliden]phenylammonium-tetrafluorborat (10a)

2.51 g (10 mmol) (4) werden in 10 ml wasserfreiem Methylchlorid gelöst. Man gibt 1.61 g (10 mmol) (9a) hinzu und rührt 2 Std. unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur. Die erhaltene orange Lösung wird mit Eis gekühlt und unter Anreiben mit 50 ml Äther versetzt. Dabei kristallisiert gelbes (10a) aus; es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 3.10 g (92%). Zur Reinigung löst man (10a) bei Raumtemperatur in Acetonitril und versetzt unter Anreiben mit Äther bis zur bleibenden Trübung [6 ml Acetonitril/100 ml Äther/1 g (10a)]. Zitronengelbe Stäbchen, Fp = 149 bis 151°C .

Eingegangen am 25. August 1969 [Z 103]

[*] Dr. H. G. Nordmann und Prof. Dr. F. Kröhnke
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] Neuartige Cyanine, 8. Mitteilung. – 7. Mitteilung: H. G. Nordmann u. F. Kröhnke, Angew. Chem. 81, 747 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 756 (1969).

[2] H. G. Nordmann, Dissertation, Universität Gießen 1968, dort weitere Literatur.

[3] H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 2060 (1956).

[4] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[5] H. Brederick, G. Simchen u. S. Rebsdat, Chem. Ber. 101, 1872 (1968).

Azachinodimethane^[1]

Von H.-U. Wagner und R. Gompfer^[*]

Die „push-pull“-substituierten Chinodimethane vom Typ (1) zeichnen sich durch intensive, langwellige Absorptionsbanden im Sichtbaren aus^[2]. Nach dem einfachen HMO-Modell entspricht diesen Banden ein Elektronenübergang vom höchsten besetzten Molekülorbital, Ψ^1 , in das tiefste