

## HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

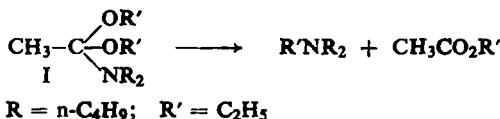
## Notiz über die Bildung von Keten-aminalen aus Orthocarbonsäureestern

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

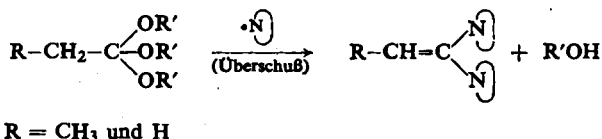
(Eingegangen am 6. März 1962)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Bildung von  $\Delta^2$ -Imidazolinen und  $\Delta^2$ -Tetrahydropyrimidinen aus Orthocarbonsäureestern<sup>1)</sup> und den kürzlich bekannt gewordenen Untersuchungen über die Derivate des Triamino-methans von H. BÖHME und F. SOLDAN<sup>2)</sup> möchten wir ergänzend über unsere Beobachtungen bei der Umsetzung von Orthoestern mit sek. Aminen, wie Piperidin und Morpholin, berichten.

Reaktionen von Orthocarbonsäure-estern sind in der Literatur verschiedentlich beschrieben und zeigen sowohl nach Art des angewandten Esters als auch des Amins verschiedene Ergebnisse. Nach Angaben von S. M. McELVAIN und B. E. TATE<sup>3)</sup> bildet Orthoessigsäure-trialkylester mit einem Dialkylamin bei 200–220° unter Aminolyse des primär entstehenden Zwischenproduktes I Trialkylamin und Essigester, wobei letzterer in Gegenwart des überschüssigen Dialkylamins zum *N,N*-Dialkyl-acetamid weiter reagiert.



Im Gegensatz dazu haben wir gefunden, daß sek. Amine in Gegenwart ihrer Salze leicht unter Bildung von Keten-aminalen reagieren, wenn man den bei der Reaktion freiwerdenden Alkohol kontinuierlich entfernt.



Möglicherweise ist eine Verbindung der Form I auch hier zunächst Zwischenprodukt und spaltet HNR<sub>2</sub> oder R'OH ab, und das gebildete Keten-acetal oder Keten-*N,O*-acetal setzt sich wie bekannt<sup>2)</sup> weiter zum Keten-aminale um.

Die Bildung eines 1.1.1-Tripiperidino-Derivates wurde nicht beobachtet. Auch konnte Orthobenzoesäure-trimethylester, bei dem eine intermediäre Abspaltung von Alkohol oder Amin auf Grund des fehlenden  $\alpha$ -ständigen H-Atoms unmöglich ist, nicht in diesem Sinne zur Umsetzung gebracht werden.

Vor kurzem ist andererseits jedoch die Bildung eines Orthoamides aus *N*-Methyl-anilin und Orthoameisensäure-triäthylester berichtet worden<sup>4)</sup>.

1) H. BAGANZ und L. DOMASCHKE, Chem. Ber. 95, 1840 [1962].

2) Chem. Ber. 94, 3109 [1961].

3) J. Amer. chem. Soc. 67, 202 [1945].

4) D. H. CLEMENS und W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. 83, 2588 [1961].

Sekundäre Diamine bilden mit Orthoameisensäure-trialkylester Imidazolidine<sup>5)</sup>; 1,2-Dianilino-äthan liefert so Bis-[1,3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)].

Über die erfolglosen Versuche zur Darstellung von stickstoffanalogen Orthoestern aus 1,1,1-Trichlor-äthan ist ebenfalls berichtet worden<sup>2)</sup>. Auch wir konnten im Falle des Benzotrichlorids die Darstellung des Orthobenzoessäure-tripiperidids<sup>6)</sup> nicht reproduzieren, und nur die Bildung von  $\alpha$ -Tolandichlorid nachweisen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sei für die Förderung der Arbeit und den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS für die Überlassung von Chemikalien gedankt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1,1-Dipiperidino-äthen*: 16,2 g (0,1 Mol) *Orthoessigsäure-triäthylester* wurden mit 30 g (0,35 Mol) *Piperidin* unter Zusatz von 0,5 g *p*-Toluolsulfochlorid an einer Vigreux-Kolonnen mit aufgesetztem Dephlegmator, der die Einstellung der Tropfgeschwindigkeit gestattet, etwa 4 Stdn. unter Rücklauf erhitzt. In dieser Zeit wurde der bei der Reaktion sich bildende Alkohol langsam abdestilliert. Anschließend wurde das überschüssige Piperidin unter Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand ergab nach zweimaliger Destillation 13,1 g (67,5%) *1,1-Dipiperidino-äthen*, Sdp.<sub>12</sub> 123–124°,  $n_D^{25}$  1.5056 (Lit.<sup>2)</sup>: Sdp.<sub>0,5</sub> 89–90°,  $n_D^{25}$  1.5057).

*1,1-Dimorpholino-äthen*; Aus *Orthoessigsäure-triäthylester* und *Morpholin* in Gegenwart von *p*-Toluolsulfochlorid. Ausb. 88% d. Th., Sdp.<sub>12</sub> 138–139°, Schmp. 58° (aus Äther) (Lit.<sup>2)</sup>: Sdp.<sub>0,2</sub> 90–92°, Schmp. 59–60°).

$C_{10}H_{18}N_2O_2$  (198,3) Ber. C 60,58 H 9,15 N 14,13 Gef. C 60,48 H 9,01 N 13,80

*1,1-Dipiperidino-propen-(1)*: Aus *Orthopropionsäure-triäthylester* und *Piperidin* in Gegenwart von *p*-Toluolsulfochlorid. Ausb. 72,5% d. Th., Sdp.<sub>12</sub> 139° (unter Stickstoff),  $n_D^{25}$  1.5072. Wenig haltbar.

$C_{13}H_{24}N_2$  (208,3) Ber. C 74,94 H 11,61 N 13,45 Gef. C 74,83 H 11,85 N 13,70

*1,1-Dimorpholino-propen-(1)*: Aus *Orthopropionsäure-triäthylester* und *Morpholin* in Gegenwart von *p*-Toluolsulfochlorid. Ausb. 78,5% d. Th., Sdp.<sub>0,6</sub> 108–115°, Sdp.<sub>0,1</sub> 92° (unter Stickstoff),  $n_D^{25}$  1.5100. Wenig haltbar.

$C_{11}H_{20}N_2O_2$  (212,3) Ber. C 62,23 H 9,50 N 13,20 Gef. C 62,38 H 9,42 N 13,21

*Umsetzung von Benzotrichlorid mit Piperidin*: 58,5 g (0,33 Mol) Benzotrichlorid wurden unter Rühren 10 Stdn. mit 375 ccm Piperidin zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde vom Piperidin-hydrochlorid (93,0 g, d. h. 85,5% d. Th., bez. auf Benzotrichlorid) abfiltriert. Nach Entfernung des überschüssigen Piperidins i. Vak. ergab der Rückstand, neben einem erheblichen Harzanteil, eine geringe Menge Destillat vom Sdp. 106–107°/ < 0,005 Torr;  $n_D^{25}$  1.5900–1.5934, das teilweise erstarrte. Der kristalline Anteil wurde abfiltriert;  $\alpha$ -Tolandichlorid, Schmp. 142° (aus Äthanol) (Lit.<sup>7)</sup>: Schmp. 140–142°).

$C_{14}H_{10}Cl_2$  (249,1) Ber. C 67,49 H 4,05 Gef. C 67,49 H 4,08

<sup>5)</sup> H. WANZLICK und H.-J. KLEINER, *Angew. Chem.* 73, 493 [1961].

<sup>6)</sup> J. BUSS, *Dissertat.*, Univ. Bonn 1889; zit. nach RICHTER-ANSCHÜTZ: *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, Bd. II, 2, S. 348, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. 1949.

<sup>7)</sup> H. STAUDINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 49, 1971 [1916].