

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER und HANS PETER BEYERLIN

Säureamid-Reaktionen, XLIII¹⁾

Über Säureamid-Dimethylsulfat-Addukte

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 20. Mai 1964)

Die Dimethylsulfat-Addukte von *N,N*-Dialkyl-säureamiden, *N*-alkyl-substituierten cyclischen Amiden sowie von Bis-dialkylamiden einiger Dicarbonsäuren werden beschrieben.

Vor kurzem beschrieben wir die Darstellung von *N,N*-Dialkyl-säureamid-²⁾ und *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-harnstoff-Dialkylsulfat-Addukten¹⁾.

Im folgenden berichten wir zunächst über die Darstellung weiterer Säureamid-Dimethylsulfat-Addukte und in der anschließenden Mitteilung über deren Umsetzung mit nucleophilen Reaktionspartnern (Alkoholat, Dialkylamin).

Wir stellten zunächst noch die Dimethylsulfat-Addukte des *N,N*-Diäthyl-acetamids und des *N,N*-Dimethyl-butyramids her. Dabei zeigte sich wiederum, daß die Adduktbildung der *N,N*-Dimethyl-carbonsäureamide unter milderer Bedingungen und mit besseren Ausbeuten erfolgt als die der *N,N*-Diäthyl-carbonsäureamide^{1, 2)} (Tab. 1).

Um den Einfluß von α -Substituenten mit negativem induktivem bzw. mesomerem Effekt auf die Adduktbildung zu untersuchen, setzten wir *N,N*-Dimethyl-phenyl- bzw. *N,N*-Dimethyl-cyan-acetamid mit Dimethylsulfat um. Infolge der verminderten Elektronendichte am Carbonylsauerstoff erfolgt die Adduktbildung erst unter erhöhten Reaktionsbedingungen und mit geringeren Ausbeuten als bei *N,N*-Dimethyl-acetamid (Tab. 1).

Das *N,N*-Dimethyl-cyanacetamid-Dimethylsulfat-Addukt konnten wir nicht analysenrein erhalten. *N,N*-Dimethyl-cyanacetamid ließ sich infolge nur geringer Löslichkeitsunterschiede (in Benzol) nicht vollständig aus dem Addukt entfernen. Dies macht sich auch im IR-Spektrum in der geringeren Verschiebung der C=N-Bande bemerkbar (Tab. 2).

Schließlich setzten wir noch zwei cyclische Säureamide (*N*-Methyl-pyrrolidon-(2) und *N*-Methyl-chinolon-(2)) sowie die Bis-dimethylamide der Malon-, Bernstein- und Adipinsäure mit Dimethylsulfat um (Tab. 1). Während mit Malonsäure- und Bernsteinsäure-bis-dimethylamid die Adduktbildung nur an einer Amidgruppe erfolgt, tritt bei Adipinsäure-bis-dimethylamid an beiden Amidgruppen Adduktbildung ein. Bei den früher von uns dargestellten Phosphoroxychlorid-Addukten³⁾ zeigte Bernsteinsäure-bis-dimethylamid eine beidseitige Adduktbildung.

¹⁾ XLII. Mittell.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und H. P. BEYERLIN, Chem. Ber. **97**, 1834 [1964].

²⁾ H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, Chem. Ber. **96**, 1350 [1963].

³⁾ H. BREDERECK und K. BREDERECK, Chem. Ber. **94**, 2278 [1961].

Während die früher beschriebenen Addukte Öle sind, konnten wir die Addukte von *N*-Methyl-chinolon-(2), Malonsäure- und Adipinsäure-bis-dimethylamid kristallin erhalten.

Die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen zeigen die für die Dialkylsulfat-Addukte charakteristischen Banden^{1, 2)}.

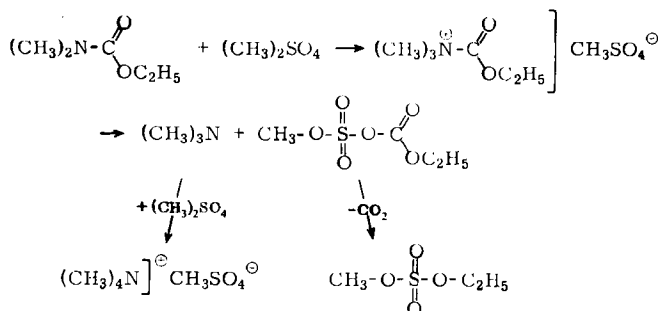
Tab. 1. Dimethylsulfat-Addukte verschiedener Carbonsäureamide

Amid	Reaktions- temp. °C	Reaktions- zeit Stdn.	Ausb. % d. Th.	n_D^{20}	Schmp. °C
<i>N,N</i> -Dimethyl- acetamid ²⁾	60	2	quant.	1.4636	—
<i>N,N</i> -Diäthyl- acetamid	80	3	94	1.4686	—
<i>N,N</i> -Dimethyl- butyramid	80	3	70	1.4658	—
<i>N,N</i> -Diäthyl- butyramid ²⁾	100	8	53	1.4675	—
<i>N,N</i> -Dimethyl- cyanacetamid	100	7	43	1.5095	—
<i>N,N</i> -Dimethyl- phenylacetamid	100	8	64	1.5180	—
Malonsäure- bis-dimethylamid	80	3	quant. Malon- <i>N,N</i> -dimethyl- amid-[<i>N',N'</i> -dimethyl- imidiumsäure- methylester- methylsulfat]	1.4846	65—67
Bernsteinsäure- bis-dimethylamid	80	3	88 Bernstein- <i>N,N</i> - dimethylamid- [<i>N',N'</i> -dimethyl- imidiumsäure- methylester- methylsulfat]	1.4826	—
Adipinsäure- bis-dimethylamid	80	3	quant. Adipin-bis-[<i>N,N</i> - dimethyl-imidium- säure-methylester- methylsulfat]	—	108
<i>N</i> -Methyl- pyrrolidon-(2)	80	3	quant.	1.4763	—
<i>N</i> -Methyl- chinolon-(2)	80	4	92	—	110

Tab. 2. Übersicht über die SO- und C=O- bzw. C=N-Banden verschiedener Carbonsäureamid-Dimethylsulfat-Addukte und ihrer Ausgangsstoffe

Amid	Dialkylsulfat	SO-Bande (cm ⁻¹)	Amid C=O-Bande (cm ⁻¹)	Komplex C=N-Bande (cm ⁻¹)
	Dimethylsulfat	1383	1199	
	Natrium-methylsulfat	1226	1060	
<i>N,N</i> -Diäthylacetamid	Dimethylsulfat	1229	1061	1642 1651
<i>N,N</i> -Dimethylbutyramid	Dimethylsulfat	1227	1054	1645 1653
<i>N,N</i> -Dimethylcyanacetamid	Dimethylsulfat	1248	1051	1652 1656
<i>N,N</i> -Dimethylphenylacetamid	Dimethylsulfat	1220	1050	1642 1660
Malonsäurebis-dimethylamid	Dimethylsulfat	1237	1052	1636 1649
Bernsteinsäurebis-dimethylamid	Dimethylsulfat	1220	1054	1619 1641
Adipinsäurebis-dimethylamid	Dimethylsulfat	1216	1061	1630 1660
<i>N</i> -Methylpyrrolidon-(2)	Dimethylsulfat	1230	1058	1682 1691
<i>N</i> -Methylchinolon-(2)	Dimethylsulfat	1222	1055	1644 1611/1622

N,N-Dimethyl-urethan setzte sich mit Dimethylsulfat unter den bisher angewandten Reaktionsbedingungen nicht um. Nach 24stdg. Erhitzen der Reaktionspartner im Molverhältnis 1:1 auf 100–110° isolierten wir Tetramethylammonium-methylsulfat und Methyläthylsulfat, gleichzeitig wurde CO₂ frei. Offensichtlich erfolgt zunächst eine *N*-Alkylierung des Urethans. Das entstandene *N*-Trimethyl-urethan-Kation setzt sich sodann mit dem Methylsulfat-Anion unter Bildung von Trimethylamin und Methyläthylsulfat um – möglicherweise über ein instabiles *O*-Acylierungsprodukt des Monomethylsulfats. Trimethylamin reagiert schließlich mit überschüssigem Dimethylsulfat zum Tetramethylammonium-methylsulfat.



Einen Beweis für den angegebenen Reaktionsverlauf sehen wir darin, daß mit der doppelten Menge Dimethylsulfat auch die doppelte Menge an Tetramethylammonium-methylsulfat entsteht.

Die Bildung von Methyläthylsulfat aus Monoäthylsulfat und Chlorameisensäure-methylester über das *O*-Acylierungsprodukt des Monoäthylsulfats ist bekannt⁴).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Säureamid und Dimethylsulfat läßt man im Molverhältnis 1:1 einige Stunden in der Wärme unter Feuchtigkeitsausschluß reagieren. Nach Erkalten wird das entstandene Öl dreimal mit Äther ausgeschüttelt und danach i. Vak. zur Entfernung des Äthers erwärmt. Da die erhaltenen Öle nicht destilliert werden können, lassen sich Abweichungen in den Analysenwerten nicht vermeiden.

N.N-Diäthyl-acetimidiümsäure-methylester-methylsulfat: Aus 115 g *N.N-Diäthyl-acetamid* und 126 g *Dimethylsulfat* nach 3stdg. Reaktion bei 80°. Ausb. 226 g (94% d. Th.), gelbes, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4686.

$C_8H_{19}NO_5S$ (241.3) Ber. C 39.82 H 7.94 N 5.80 Gef. C 40.64 H 7.97 N 5.84

N.N-Dimethyl-butirimidiümsäure-methylester-methylsulfat: Aus 115 g *N.N-Dimethyl-butyr- amid* und 126 g *Dimethylsulfat* nach 3stdg. Reaktion bei 80°. Ausb. 169 g (70% d. Th.), gelbes Öl, n_D^{20} 1.4658.

$C_8H_{19}NO_5S$ (241.3) Ber. C 39.82 H 7.94 N 5.80 Gef. C 37.10 H 7.84 N 5.70

N.N-Dimethyl-cyanacetimidiümsäure-methylester-methylsulfat: Das aus 11.2 g *N.N-Dimethyl-cyanacetamid* und 12.6 g *Dimethylsulfat* nach 7stdg. Reaktion bei 100° erhaltene Öl wird dreimal mit Benzol ausgeschüttelt und danach bei 40–50° i. Vak. erwärmt. Ausb. 10.2 g (43% d. Th.), zähes, dunkelrotes Öl, n_D^{20} 1.5095.

$C_7H_{14}N_2O_5S$ (238.3) Ber. C 35.28 H 5.93 N 11.76 Gef. C 35.77 H 4.95 N 14.41

N.N-Dimethyl-phenylacetimidiümsäure-methylester-methylsulfat: Aus 16.3 g *N.N-Dimethyl- phenylacetamid* und 12.6 g *Dimethylsulfat* nach 8stdg. Reaktion bei 100°. Ausb. 18.5 g (64% d. Th.), gelbes Öl, n_D^{20} 1.5180.

$C_{12}H_{19}NO_5S$ (289.3) Ber. C 49.81 H 6.62 N 4.84 Gef. C 50.53 H 6.61 N 5.36

Malon- N.N-dimethylamid- [N'.N'-dimethyl-imidiümsäure-methylester-methylsulfat]: Aus 15.8 g *Malonsäure-bis-dimethylamid* und 1.2 g *Dimethylsulfat* nach 3stdg. Reaktion bei 80°. Ausb. 28.4 g (100% d. Th.), gelbes, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4846.

$C_9H_{20}N_2O_6S$ (284.3) Ber. C 38.02 H 7.09 N 9.85 Gef. C 38.14 H 8.02 N 9.79

Nach Stehenlassen oder Animpfen des Öles erfolgt vollständige Kristallisation. Die Kristalle werden in absol. Äther suspendiert, schnell abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Schmp. 65–67°.

Bernstein-N.N-dimethylamid-[N'.N'-dimethyl-imidiümsäure-methylester-methylsulfat]: Aus 17.2 g *Bernsteinsäure-bis-dimethylamid* und 12.6 g *Dimethylsulfat* nach 3stdg. Reaktion bei 80°. Ausb. 26.2 g (88% d. Th.), dunkelrotes Öl, n_D^{20} 1.4826.

$C_{10}H_{22}N_2O_6S$ (298.4) Ber. C 40.25 H 7.43 N 9.39 Gef. C 39.23 H 7.42 N 9.54

⁴ M. J. KRAFT und F. W. LJUTKINA, Chem. J. Ser. A., J. allg. Chem. (russ.) **1** (63), 190 [1931], C. 1931 II, 3197.

Adipin-bis-[N.N-dimethyl-imidiumsäure-methylester-methylsulfat]: Aus 19.8 g *Adipinsäure-bis-dimethylamid* und 25.2 g *Dimethylsulfat* nach 3stdg. Reaktion bei 80° erhält man nahezu farblose Kristalle, die in Äther suspendiert, schnell abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Ausb. 45 g (100% d. Th.), Schmp. 108°.

$C_{14}H_{32}N_2O_{10}S_2$ (452.6) Ber. C 37.16 H 7.13 N 6.19 Gef. C 36.15 H 7.21 N 5.91

1-Methyl-2-methoxy- Δ^1 -pyrrolinium-methylsulfat: Aus 99 g *N-Methyl-pyrrolidon-(2)* und 126 g *Dimethylsulfat* nach 3stdg. Reaktion bei 80°. Ausb. 225 g (100% d. Th.), dunkelrotes, wasserlösliches Öl, n_D^{20} 1.4763.

$C_7H_{15}NO_5S$ (225.3) Ber. C 37.32 H 6.71 N 6.22 Gef. C 36.58 H 6.75 N 6.48

1-Methyl-2-methoxy-chinolinium-methylsulfat: Aus 15.9 g *N-Methyl-chinolon-(2)* und 12.6 g *Dimethylsulfat* nach 4stdg. Reaktion bei 80°. Ausb. 26.4 g (92% d. Th.), nahezu farblose Kristalle, Schmp. 110°.

$C_{12}H_{15}NO_5S$ (285.3) Ber. C 50.51 H 5.30 N 4.91 Gef. C 50.44 H 5.33 N 4.79

Umsetzung von N.N-Dimethyl-urethan mit Dimethylsulfat:

a) *Molverhältnis 1:1*. 11.7 g *N.N-Dimethyl-urethan* und 12.6 g *Dimethylsulfat* werden mit 30 ccm Aceton 24 Stdn. auf 100–110° erwärmt. Das entweichende CO_2 wird durch Einleiten in eine wäßrige Bariumhydroxyd-Lösung als Bariumcarbonat nachgewiesen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Aceton verdünnt, auf 0° gekühlt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 7.3 g (39% d. Th.) *Tetramethylammonium-methylsulfat*, Schmp. 222°.

Pikrat: Schmp. 318° (Lit.⁵⁾: 318–319°).

b) *Molverhältnis 1:2*. Aus 11.7 g *N.N-Dimethyl-urethan* und 25.2 g *Dimethylsulfat* in 30 ccm Aceton, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 14 g (75% d. Th.) *Tetramethylammonium-methylsulfat*, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 222°. Aus der Mutterlauge wird Aceton abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert destilliert. Ausb. 10.4 g (74% d. Th.) *Methyläthylsulfat*, Sdp.₄₅ 100–103° (Lit.⁶⁾: Sdp.₄₅ 100–102°).

⁵⁾ E. G. TAYLOR und C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1731 [1947].

⁶⁾ J. B. NIEDERL, M. E. MCGREAL und W. F. HART, J. org. Chemistry **14**, 580 [1949].