

*Helmut Bredereck, Gerhard Simchen und Hans Uwe Schenck*¹⁾

Orthoamide, VI²⁾

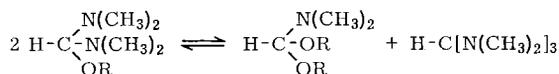
Über die Umsetzung von Aminalestern mit sekundären Aminen zu Tris-amino-methanen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

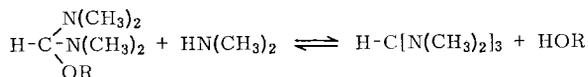
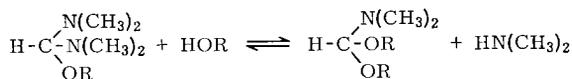
(Eingegangen am 27. März 1968)

Es wird die Synthese von Tris-dialkylamino-methanen aus Bis-dialkylamino-alkoxy-methanen und Dialkylaminen sowie die von Bis-dimethylamino-alkylanilino-methanen aus Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan (tert.-Butylaminalester) und *N*-Alkyl-anilinen beschrieben.

Vor kurzem haben wir darüber berichtet^{3–5)}, daß Bis-dimethylamino-alkoxy-methane (Aminalester) in Dimethylformamid-dialkylacetale (Amidacetale) und Tris-dimethylamino-methan dismutieren.



Wir erklärten die bereits durch Spuren von Alkohol bewirkte starke Beschleunigung der Dismutation durch eine Reaktion des Aminalesters mit dem Alkohol zu Amidacetal und Dimethylamin, das sich dann mit dem Aminalester unter Rückbildung von Alkohol zu Tris-dimethylamino-methan umsetzt.



Wir versuchten jetzt, die vorstehend formulierte Reaktion von Aminalester mit Dimethylamin für die Synthese von Tris-dialkylamino-methanen anzuwenden. Um eine Alkoholyse des gebildeten Tris-dialkylamino-methans zu verhindern, entfernten

¹⁾ *H. U. Schenck*, Diplomarb., Techn. Hochschule Stuttgart 1966.

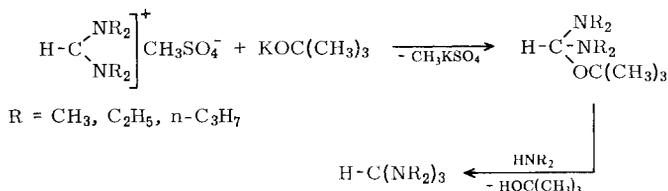
²⁾ V. Mitteil.: *H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle und H. Muffler*, Chem. Ber. 101, 1885 (1968).

³⁾ *H. Bredereck, G. Simchen, H. Hoffmann, P. Horn und R. Wahl*, Angew. Chem. 79, 311 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 356 (1967).

⁴⁾ *H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdorf, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl und P. Grieshaber*, Chem. Ber. 101, 41 (1968).

⁵⁾ *G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck*, Chem. Ber. 101, 51 (1968).

wir den gebildeten Alkohol bereits während der Umsetzung durch Abdestillieren. So gelang uns die Synthese von Tris-dimethylamino-, Tris-diäthylamino- und Tris-di-n-propylamino-methan. Dabei war es nicht erforderlich, die spektroskopisch reinen Aminalester⁴⁾ einzusetzen; wir erhielten die oben erwähnten Tris-dialkylamino-methane ausgehend von den bei der Umsetzung der Tetraalkyl-formamidinium-methylsulfate mit K-tert.-Butylat erhaltenen Ölen durch anschließendes Einleiten des entsprechenden Dialkylamins.



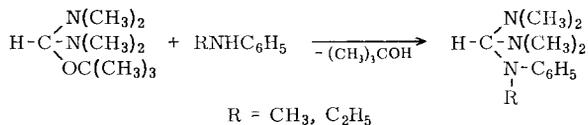
Struktur und Reinheit der erhaltenen Tris-dialkylamino-methane wurden durch Analyse und NMR-Spektren bewiesen (Tabelle).

Tris-dialkylamino-methane $\text{H}-\text{C}(\text{NR}_2)_3$

R	Sdp./Torr	n_D^{20}	δ_{TMS} (ppm) (in Substanz)	Protonen- verhältnis
CH_3	68–69°/48	1.4340 ^{*)}	>NCH_3 2.30	$\text{HC}<$ 3.0 17.7:1
C_2H_5	99.5–100°/13	1.4545	>NCH_2- 2.67 $\text{>NCH}_2-\text{CH}_3$ 0.98	$\text{HC}<$ 3.8 12:18:1.06
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	82°/0.0005	1.4550	$\text{>NCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 1.45 >NCH_2- 2.61 $\text{>NCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 0.84	$\text{HC}<$ 3.8 12:12.9:18:0.7

^{*)} n_D^{25} .

Der Versuch, auch die schwächer nucleophilen aromatischen Amine mit tert.-Butylaminalester zu gemischt substituierten Tris-amino-methanen umzusetzen, gelang nur mit *N*-Alkyl-anilinen, nicht jedoch mit Diphenylamin. Aus *N*-Methyl- bzw. *N*-Äthyl-anilin und tert.-Butylaminalester erhielten wir bei Raumtemp. bzw. Erwärmen auf 80° unter Feuchtigkeitsausschluß Bis-dimethylamino-methylanilino- bzw. -äthylanilino-methan, deren Konstitution wir ebenfalls durch Analyse und NMR-Spektrum bewiesen.



Beschreibung der Versuche

Tris-dimethylamino-methan: Zu 33.6 g *Kalium-tert.-butylat* in 100 ccm absol. Cyclohexan läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren bei Raumtemp. innerhalb 15 Min. 63.7 g *Tetramethyl-formamidinium-methylsulfat*⁶⁾ tropfen, rührt 2 Stdn., erwärmt auf 100° und leitet 10 Stdn. unter Rühren trockenes *Dimethylamin* ein bei gleichzeitigem Abdestillieren eines Gemisches von Dimethylamin, Cyclohexan, tert.-Butylalkohol und Aminalester über eine 45-cm-Silberspiegelkolonne mit Füllkörpern und Kolonnenkopf. Das hierin enthaltene Cyclohexan wird kontinuierlich ersetzt (insgesamt 300 ccm), da sonst im Reaktionsgefäß eine kompakte Masse entsteht, in die kein Dimethylamin mehr eingeleitet werden kann. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Cyclohexan abdestilliert und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. fraktioniert. Die Fraktion vom Sdp.₄₈ 65–67°, n_D^{25} 1.4330 (18.5 g) wird nochmals i. Vak. destilliert. Ausb. 17.8 g (41%), Sdp.₄₉ 67°, n_D^{25} 1.4340 (Lit.⁷⁾; Sdp.₁₂ 42–43°, n_D^{23} 1.4349).

Tris-diäthylamino-methan: Zu einer Lösung von 109.7 g über Kaliumhydroxid getrocknetem *Diäthylamin* in 500 ccm absol. Benzol läßt man das aus 101.2 g absol. *Diäthylformamid* und 126.0 g dest. *Dimethylsulfat* nach 12stdg. Erwärmen auf 80° erhaltene gelbe Addukt (rohes *N.N-Diäthyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfat*) bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß zutropfen, erhitzt 1 Stde. zum Sieden, destilliert das Benzol unter Normaldruck ab, schüttelt das zurückbleibende rote Öl zweimal mit 100 ccm absol. Äther aus und entfernt die Ätherreste durch Erhitzen des roten Öles bei 80° i. Wasserstrahlvak. Ausb. 204.0 g rotes Öl (= rohes *Tetraäthyl-formamidinium-methylsulfat*), n_D^{20} 1.4710.

33.6 g *Kalium-tert.-butylat* in 350 ccm absol. Äther läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. zu 69.9 g des vorstehend beschriebenen roten Öles unter Rühren innerhalb 30 Min. zutropfen, rührt weitere 5 Stdn., läßt 10 Stdn. stehen, filtriert schnell vom Kaliummethylsulfat ab, wäscht dieses zweimal mit 160 ccm absol. Äther aus und destilliert aus den gesamten äther. Lösungen den Äther i. Vak. ab. In den Rückstand (= rohes *Bis-diäthylamino-tert.-butyloxy-methan*) läßt man bei 120–130° kontinuierlich (70 ccm pro Stde.) unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 12 Stdn. insgesamt 850 ccm trockenes *Diäthylamin* unter die Flüssigkeitsoberfläche tropfen unter gleichzeitigem Abdestillieren eines aus *Diäthylamin*, tert.-Butylalkohol und geringen Mengen höher siedender Anteile bestehenden Gemisches über einen Liebig-Kühler. Nach Beendigung der Reaktion wird das *Diäthylamin* abdestilliert und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. über eine 50-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausb. 12.25 g (20%), Sdp.₁₃ 99.5–100°, n_D^{20} 1.4545 (Lit.²⁾; Sdp.₁₂ 106–107°, n_D^{20} 1.4547).

Tris-di-n-propylamino-methan: Zu einer Lösung von 152.0 g *Di-n-propylamin* (über Kaliumhydroxid getrocknet) in 500 ccm absol. Benzol läßt man das aus 217.5 g *Di-n-propylformamid* (Rohprodukt) und 211.0 g dest. *Dimethylsulfat* nach 16stdg. Erhitzen auf 80°, dreimaligem Waschen mit 100 ccm absol. Äther und Entfernen der Ätherreste durch Erwärmen auf 50° i. Wasserstrahlvak. erhaltene Addukt (= rohes *N.N-Di-n-propyl-formimidiumsäure-methylester-methylsulfat*) bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß zutropfen, erhitzt 1 Stde. zum Sieden, destilliert bei Normaldruck das Benzol ab, wäscht das zurückbleibende gelbe Öl dreimal mit 100 ccm absol. Äther und entfernt die Ätherreste durch Erwärmen auf 50° i. Wasserstrahlvak. Ausb. 278.3 g gelbes Öl (= rohes *Tetra-n-propyl-formamidinium-methylsulfat*), n_D^{20} 1.4645.

⁶⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. **98**, 1078 (1965).

⁷⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und Th. Brendle, Angew. Chem. **78**, 147 (1966); H. J. Bredereck, Diplomarb., Techn. Hochschule Stuttgart 1966.

Zu 40.5 g *Kalium-tert.-butylat* (sublimiert), aufgeschlämmt unter Feuchtigkeitsausschluß in 300 ccm absol. Äther, läßt man bei Raumtemp. innerhalb 25 Min. unter Rühren 131.0 g des vorstehend beschriebenen gelben Öles tropfen, rührt 3 Stdn., läßt 30 Min. stehen, filtriert schnell vom Kaliummethylsulfat ab, wäscht dreimal mit 100 ccm absol. Äther aus und destilliert aus den gesammelten äther. Lösungen den Äther i. Wasserstrahlvak. ab. Der Rückstand (76.6 g rohes *Bis-di-n-propylamino-tert.-butyloxy-methan*) wird mit 40 ccm *Di-n-propylamin* (über Kaliumhydroxid getrocknet) 4 Stdn. auf 130–140° erwärmt unter gleichzeitigem Abdestillieren des bei Sdp.₇₆₀ 74–105° übergelenden Gemisches (= *tert.-Butylalkohol* und *Di-n-propylamin*) über eine 45-cm-Füllkörperkolonne. Während der Reaktion werden insgesamt 75 ccm *Di-n-propylamin* (jeweils 10 ccm bei Erreichen des Sdp. von reinem *Di-n-propylamin*) zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung wird i. Vak. fraktioniert. Die Fraktionen vom Sdp._{0,01} 33–80° (3.5 g) und die vom Sdp._{0,0005} 80–83°, n_D^{20} 1.4547 (17.0 g), werden nochmals 3 Stdn. mit 60 ccm *Di-n-propylamin* wie oben beschrieben umgesetzt. Im Wasserstrahlvak. wird dann bei 50° das überschüss. *Di-n-propylamin* abdestilliert und der Rückstand über eine 17-cm-Einstichkolonne i. Hochvak. destilliert. Ausb. 14.5 g (11%), Sdp._{0,0005} 82°, n_D^{20} 1.4550.

$C_{19}H_{43}N_3$ (313.6) Ber. C 72.77 H 13.82 N 13.40 Gef. C 72.56 H 13.43 N 13.11

Bis-dimethylamino-methylanilino-methan: Zu 88.0 g dest. *Methylanilin* läßt man 142.5 g reines *Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan*⁴⁾ bei Raumtemp. unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 30 Min. tropfen, läßt 10 Stdn. bei Raumtemp. stehen, destilliert bei Normaldruck *tert.-Butylalkohol* ab und fraktioniert anschließend i. Hochvak. über eine 50-cm-Einstichkolonne. Ausb. 129.9 g (76%), Sdp._{0,005} 70–72°, n_D^{20} 1.5363.

$C_{12}H_{21}N_3$ (207.3) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27 Gef. C 69.62 H 10.12 N 20.05

NMR (in Substanz): δ_{TMS} (ppm) >N-CH_3 2.2, -N(Ar)CH_3 2.8, $\text{>N-C}_6\text{H}_5$ 6.63, H-C 4.38, Protonenverhältnis 12 : 3.06 : 5.4 : 1.06.

Bis-dimethylamino-äthylanilino-methan: Aus 6.05 g dest. *Äthylanilin* und 8.7 g *Bis-dimethylamino-tert.-butyloxy-methan* wie vorstehend beschrieben, jedoch nach 22stdg. Erwärmen auf 80°. Nach Abdestillieren der i. Hochvak. bei Raumtemp. flüchtigen Bestandteile erhält man nach Fraktionieren über eine 17-cm-Einstichkolonne 4.8 g (45%), Sdp._{0,0005} 70–72°, n_D^{20} 1.5235.

$C_{13}H_{23}N_3$ (221.3) Ber. C 70.54 H 10.47 N 18.99 Gef. C 70.83 H 10.63 N 19.08