

Hellmut Bredereck, Franz Effenberger, Dietrich Zeyfang¹⁾ und
Karl-August Hirsch²⁾

Orthoamide, VII³⁾

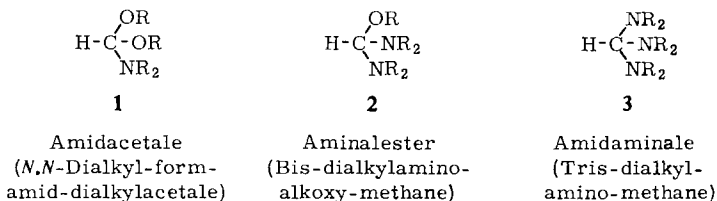
Synthese vinyloger Amidacetale, Aminalester und Amidaminale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 14. Juni 1968)

Vinyloge *N,N*-disubstituierte Säureamide bilden mit Dialkylsulfaten Addukte, die sich mit Alkoholat in vinyloge Säureamidacetale, mit primären Aminen in vinyloge *N,N,N'*-trisubstituierte und mit sekundären Aminen in vinyloge *N,N,N',N'*-tetrasubstituierte Amidinium-methylsulfate überführen lassen. Aus letzteren entstehen mit Alkoholaten vinyloge Aminalester und mit Metalldialkylamiden vinyloge Amidaminale.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Säureamide war uns ausgehend von *N,N*-Dialkyl-formamid-Dialkylsulfat-Addukten die Synthese von Amidacetalen, Aminalestern und Amidaminalen gelungen^{4,5)}.



Im Anschluß daran beschäftigten wir uns u. a. auch mit der Synthese der entsprechenden vinylogenen Verbindungen.

1958 hatten Arnold und Sorm⁶⁾ darauf hingewiesen, daß α -Alkyl- β -dimethylamino-acroleine als alkylierte Vinyloge des Dimethylformamids anzusehen sind. Im selben Jahr diskutierte

¹⁾ D. Zeyfang, Diplomarbeit (1963) und Dissertation (1965), Techn. Hochschule Stuttgart; H. Bredereck, F. Effenberger und D. Zeyfang, Angew. Chem. 77, 219 (1965).

²⁾ K.-A. Hirsch, Diplomarbeit (1965) und Dissertation (1967), Techn. Hochschule Stuttgart; H. Bredereck, F. Effenberger, R. Gleiter und K.-A. Hirsch, Angew. Chem. 77, 1010 (1965).

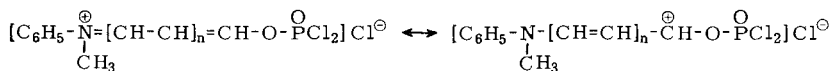
³⁾ VI. Mitteil.: H. Bredereck, G. Simchen und H. U. Schenck, Chem. Ber. 101, 3058 (1968).

⁴⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

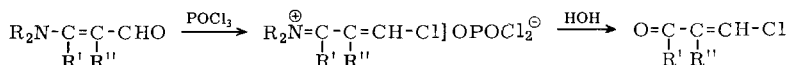
⁵⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961); 74, 353 (1962); Chem. Ber. 97, 1403 (1964); 98, 1078 (1965); H. Bredereck, F. Effenberger und Th. Brendle, Angew. Chem. 78, 147 (1966); H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. 101, 41 (1968); H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle und H. Muffler, ebenda 101, 1885 (1968).

⁶⁾ Z. Arnold und F. Sorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 452 (1958).

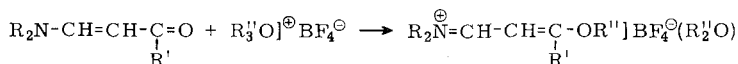
Jutz⁷⁾ für die Addukte aus *N*-Methyl-formanilid bzw. vinylogen *N*-Methyl-formaniliden und Phosphoroxchlorid folgende Struktur:



Arnold und Holy⁸⁾ hatten aufgrund der Hydrolyseergebnisse die Säureamid-Phosphoroxchlorid-Addukte ebenso wie deren Vinyloge nicht mit Cl^\ominus , sondern mit OPOCl_2^\ominus als Anion formuliert.

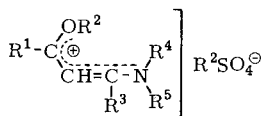


Meerwein und Mitarbb.⁹⁾ beschrieben die Darstellung von Addukten vinyloger Säureamide mit Trialkyloxonium-tetrafluorboraten.



Wir übertragen nun die von uns bei den Säureamiden gefundene Adduktbildung mit Dialkylsulfat auf vinyloge Säureamide. Bereits früher hatten wir über die

Tab. I. Dargestellte Dialkylsulfat-Addukte vinyloger Säureamide



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Aussehen	Ausb. [%]	n_D^{20}	Schmp.
4	H	CH ₃	H	CH ₃	C ₆ H ₅	dunkelrotes Öl	99	1.5930	— ⁴⁾
5	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	dunkelrotes Öl	86	1.5780	— ⁴⁾
6	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	rotbraunes Öl	99	1.5265	—
7	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	rotbraunes Öl	99	1.5145	—
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	gelbes Öl	98	1.5201	—
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	farblose Nadeln	86	—	139–141 ^o
10	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	rotes Öl	94	1.5308	—
11	H	CH ₃	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	rotbraunes Öl	nicht bestimmt		
12	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Öl	nicht bestimmt		

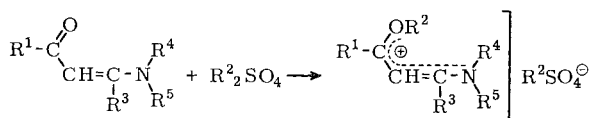
⁷⁾ Ch. Jutz, Chem. Ber. **91**, 850 (1958).

⁸⁾ Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2886 (1962).

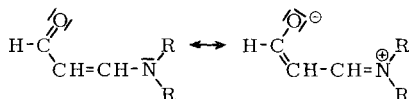
⁹⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

Darstellung der Addukte aus β -Methylanilino-acrolein bzw. [β -Dimethylamino-vinyl]-phenyl-keton und Dimethylsulfat berichtet⁴⁾.

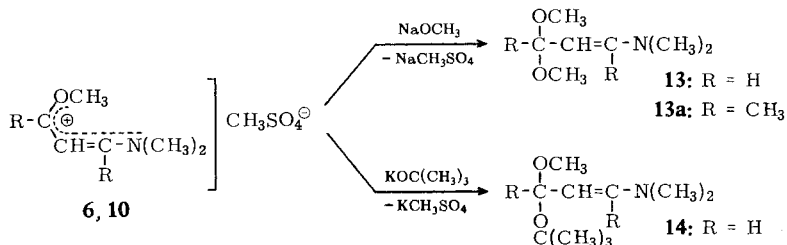
Die Synthese weiterer vinyloger Säureamid-Dialkylsulfat-Addukte (**6–12**) verlief ebenfalls bei Raumtemp. in Benzol, z.Tl. unter starker Wärmetönung, und führte meist zu dunkelroten Ölen (Tab. 1). Da es sich auch hier um thermisch verschiebbare Gleichgewichte handelt, können die Substanzen nicht destilliert, sondern nur durch Ausschütteln mit Benzol und Äther gereinigt werden.



Während die vinylogenen Säureamide, die sich durch die folgenden mesomeren Grenzformen beschreiben lassen, eine verminderte Reaktionsfähigkeit besitzen,



wird in den vinylogenen Addukten durch Aufhebung der Säureamidmesomerie das elektrophile Potential stark erhöht, so daß Reaktionen mit nucleophilen Partnern erleichtert sind. So erhielten wir z.B. aus den Addukten **6** bzw. **10** mit Natrium-methylat die vinylogenen Säureamidacetale **13** bzw. **13a**. Führt man die Reaktion mit K-tert.-Butylat in absol. Benzol durch, so erhält man das gemischte vinyloge Säureamidacetal **14**.

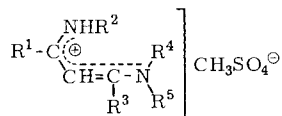


Das erste vinyloge Säureamidacetal wurde aus dem Addukt aus Methyl- $[\beta$ -dimethylamino-vinyl]-keton und Triäthylxonium-tetrafluoroborat mit Natriumglykolat erhalten⁹⁾.

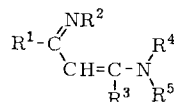
Bosshard und Mitarbb.¹⁰⁾ hatten das vinyloge β -Dimethylamino- α -methyl-acrolein-diäthylacetal aus dem entsprechenden vinylogenen Amidchlorid und Natriumalkoholat dargestellt.

Bei der Umsetzung des Adduktes **6** mit primären Aminen erhielten wir die vinylogenen *N,N,N'*-trisubstituierten Amidinium-methylsulfate **15–17** (Tab. 2). Mit überschüssigem Methylamin erfolgt ein Austausch sowohl der Methoxy- als auch der Dimethyl-

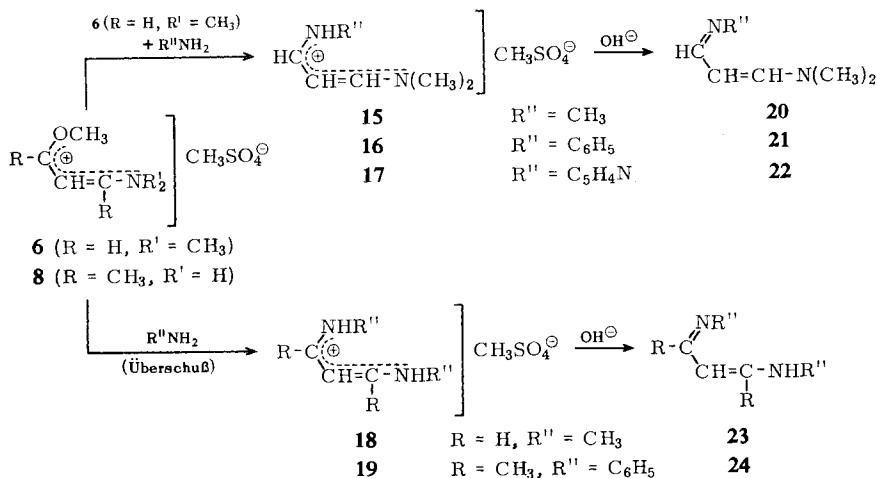
¹⁰⁾ H. Bosshard, E. Jenny und H. Zollinger, *Helv. chim. Acta* **44**, 1203 (1961).

Tab. 2. Dargestellte vinyloge *N.N.N'*-trisubstituierte Amidinium-methylsulfate

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Aussehen	Ausb. [%]	<i>n</i> _D ²⁰	Schmp.
15	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	farblose Kristalle	46	—	78—80°
16	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	farblose Blättchen	53	—	138—140°
17	H	C ₅ H ₄ N	H	CH ₃	CH ₃	rotbraunes Öl	nicht bestimmt	1.633	—
18	H	CH ₃	H	H	CH ₃	Öl	nicht bestimmt		
19	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₅	zähes Öl	nicht bestimmt		

Tab. 3. Dargestellte vinyloge *N.N.N'*-trisubstituierte und *N.N'*-disubstituierte Amidine

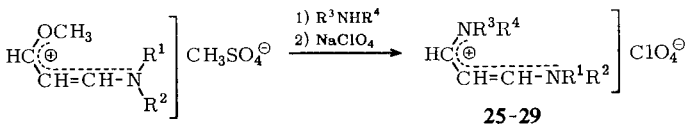
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmp.	Sdp./Torr	Ausb. [%]	Perchlorat Schmp.	Pikrat Schmp.
20	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃		farbl. Öl 90—96°/13	28	140—142°
21	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	62—65°		43	
22	H	C ₅ H ₄ N	H	CH ₃	CH ₃	113—115°		40	
23	H	CH ₃	H	H	CH ₃		gelbes Öl 67°/13	93	96—97°
24	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₅		hellgelbes Öl 143—145°/ 0.005	23	



amino-Gruppen gegen die Methylamino-Gruppe zu **18**. Auch bei der Umsetzung von **8** mit Anilin werden Methoxy- und Amino-Gruppe gegen die Anilino-Gruppe ausgetauscht (**19**).

Die Amidinium-methylsulfate fallen z. Tl. kristallin, z. Tl. als Öl an. Sie lassen sich mit wäßr. Kalilauge in die freien, z. Tl. kristallinen vinylogenen *N,N,N'*-trisubstituierten (**20–22**) bzw. *N,N'*-disubstituierten Amidine (**23, 24**) überführen (Tab. 3). Die als Öl anfallenden Verbindungen bilden kristalline Perchlorate bzw. Pikrate; das 2-Anilino-4-phenylimino-penten-(2) (**24**) ließ sich unzersetzt destillieren.

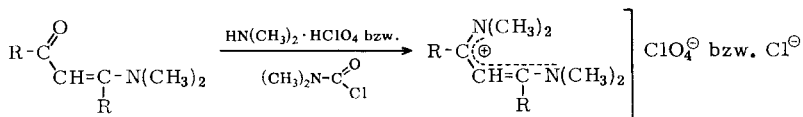
Die Umsetzung der vinylogenen Säureamid-Dialkylsulfat-Addukte mit sekundären Aminen führte zu *N,N,N',N'*-tetrasubstituierten Amidinium-methylsulfaten. Die durchweg als Öle anfallenden Verbindungen bilden kristalline Perchlorate (**25–29**), mit Ausnahme des öligen 1-Diäthylamino-3-diäthylimonio-propen-(1)-perchlorats (**26**); seine weiteren Umsetzungen mit Alkoholat und Metalldialkylamid (s. unten) bestätigen jedoch das Vorliegen dieser Verbindung.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Schmp.	% Ausb.
25	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	119°	68
26	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	*1)	81
27	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	306°	35
28	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	143–146°	62
29	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	170°	80 ¹¹⁾

*1) Dunkles Öl, Sdp. nicht bestimmt.

Vinyloge Amidinium-Salze waren bereits von *Malhorta* und *Whiting*¹²⁾ sowie von *Arnold*¹³⁾ beschrieben worden. Die Autoren hatten β-Dimethylamino-acrolein und Homologe mit Dimethylammoniumperchlorat bzw. mit Dimethylcarbamidsäurechlorid zu den entsprechenden Salzen umgesetzt:

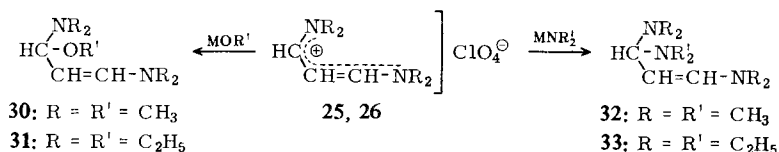


Die *N,N,N',N'*-tetrasubstituierten vinylogenen Amidinium-perchlorate lassen sich nun mit Alkoholaten in alkoholfreiem Medium zu den vinylogenen Aminalestern und mit Metalldialkylamiden zu den vinylogenen Amidaminalen umsetzen.

¹¹⁾ G. Simchen, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart, 1962.

¹²⁾ S. S. Malhorta und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3812.

¹³⁾ Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 760 (1959).



Mit den vorliegenden Versuchen konnte gezeigt werden, daß die Methode zur Darstellung von Amidacetalen, Aminalestern und Amidaminalen aus *N,N*-Dialkylformamid-Dialkylsulfat-Addukten auch zur Synthese der entsprechenden vinylogenen Verbindungen angewendet werden kann.

In einer nachfolgenden Mitteilung berichten wir über die Reaktionsfähigkeit der vinylogenen Orthoamid-Derivate.

Zum Strukturbeweis haben wir von einigen der dargestellten Verbindungen die NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 4). Im β -Dimethylamino-acrolein, dessen NMR-Spektrum von *Martin* und *Martin*¹⁴⁾ sowie von *Kramer* und *Gompper*¹⁵⁾ veröffentlicht wurde, ist durch die Amidmesomerie die freie Drehbarkeit der C-N-Bindung aufgehoben, wodurch die Methylgruppen verschiedene chemische Umgebung haben. Das hierbei resultierende Dublett sollte durch die Aufhebung der Amidmesomerie, z. B. durch Acetalisierung zusammenfallen. Tatsächlich fanden wir auch für die Protonen der Dimethylamino-Gruppen im 1-Dimethylamino-3,3-dimethoxypropen-(1) (**13**) nur noch 1 Signal. Außerdem ergaben sich im AMX-Teil des Spektrums durch die Aufhebung der Amidmesomerie wesentliche Änderungen der chemischen Verschiebung. Durch die Acetalisierung der Aldehydgruppe z. B. wird der Elektronensog der beiden Sauerstoffatome gegenüber dem Acetalkohlenstoffatom so stark verringert, daß das Acetalproton d bei höherem Feld absorbiert als das Proton b der Vinylgruppe. Auch die Signale für die Protonen der Vinylgruppe b und c verschieben sich gegenüber denen des β -Dimethylamino-acroleins zu höherem Feld hin.

Tab. 4. NMR-Daten einiger typischer Verbindungen (in τ)

$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_a=\text{CH}_b-\text{CH}_c-\text{CH}_d \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $ 13	H _a	H _b	H _c	H _d	H _{ef}	
	s 7.65	d 3.79	dd 5.77	d 5.09	s 6.74	
$ \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_a=\text{CH}_b-\text{CH}_c-\text{CH}_d \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array} $ 30	H _a	H _b	H _c	H _d	H _e	H _f
	s 7.7	d 3.95	dd 5.8	d 6.0	s 7.68	s 6.7
$ \begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_a=\text{CH}_b-\text{CH}_c-\text{CH}_d \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} $ 32	H _a	H _b	H _c	H _d	H _{ef}	
	s 7.67	d 4.2	dd 5.96	d 7.3	s 7.7	

¹⁴⁾ M. Martin und G. Martin, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **256**, 403 (1963).

¹⁵⁾ H. E. A. Kramer und R. Gompper, Z. physik. Chem. Abt. A **43**, 349 (1964).

Geht man zu dem vinylogen Aminalester 1.3-Bis-dimethylamino-3-methoxypropen-(1) (**30**) über, so erfolgt eine weitere Verschiebung des Protonensignals d, es fällt mit dem Signal für das Proton c zusammen. Die Signale für die Protonen b und c der Vinylgruppe verändern sich dagegen kaum mehr und die für die Protonen a und e der beiden Methylgruppen erscheinen bei geringfügig verschiedenen Feldstärken.

Bei dem vinylogen Amidaminal 1.3.3-Tris-dimethylamino-propen-(1) (**32**) erhält man nochmals eine Verschiebung des Signals für das Proton d, die Signale für die Protonen b und c bleiben im wesentlichen unverändert, während die Signale für die Protonen der Methylgruppen nur noch eine geringfügige Aufspaltung zeigen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. O. Eby.

Beschreibung der Versuche

Vinyloge Säureamid-Dialkylsulfat-Addukte

Allgemeines: Eine absol. benzolische Lösung des frisch dest. vinylogen Säureamids wird mit der molaren Menge frisch dest. Dialkylsulfat versetzt. Unter Selbsterwärmung erfolgt allmähliche Abscheidung des öligen Adduktes, das im Scheidetrichter abgetrennt, mehrmals mit Benzol und anschließend mit Äther durchgeschüttelt wird. Die Lösungsmittelreste werden i. Wasserstrahlvak. bei max. 50° entfernt (s. auch Tab. 1).

1-Methoxy-3-dimethylimonio-propen-(1)-methylsulfat (6): Aus 145.5 g β -Dimethylamino-acrolein in 400 ccm absol. Benzol und 189.2 g Dimethylsulfat erhält man nach 1 1/2 stdtg. Reaktionsdauer bei Raumtemp. 335.0 g (99%) rotbraunes Öl, n_D^{20} 1.5265.

$C_6H_{12}NO]CH_3SO_4$ (225.3) Ber. C 37.32 H 6.71 N 6.22 Gef. C 37.10 H 6.61 N 6.50

1-Äthoxy-3-dimethylimonio-propen-(1)-äthylsulfat (7): Aus 9.9 g β -Dimethylamino-acrolein in 25 ccm absol. Benzol und 15.4 g Diäthylsulfat nach 1 Stde. bei 60°; Ausb. 24.2 g (99%) rotbraunes Öl, n_D^{20} 1.5145.

$C_7H_{14}NO]C_2H_5SO_4$ (254.2) Ber. C 42.53 H 7.84 N 5.51 Gef. C 43.49 H 7.68 N 5.92

2-Methoxy-4-imonio-penten-(2)-methylsulfat (8): Aus 99.1 g 4-Imino-pentanon-(2)¹⁶⁾ in 200 ccm absol. Benzol und 126.1 g Dimethylsulfat, 1 1/2 Stdn. bei Raumtemp.; Ausb. 221.0 g (98%) gelbes Öl, n_D^{20} 1.5201.

$C_6H_{12}NO]CH_3SO_4$ (225.3) Ber. C 37.32 H 6.71 N 6.22 Gef. C 38.82 H 6.71 N 5.94

2-Methoxy-4-methylimonio-penten-(2)-methylsulfat (9): Aus 226.3 g 4-Methylimino-pentanon-(2)¹⁷⁾ (dargestellt nach I.c.¹⁶⁾ aus Acetylaceton und Methylamin) in 250 ccm absol. Benzol und 252.2 g Dimethylsulfat nach 1 1/2 Stdn. bei Raumtemp. Ausb. 462.0 g hellgelbe Kristalle, Schmp. 137–140°. Ausb. nach Umkristallisieren von 4.6 g aus 10 ccm Methanol 4.1 g (86%), farblose Nadeln, Schmp. 139–141°.

$C_7H_{14}NO]CH_3SO_4$ (239.3) Ber. C 40.14 H 7.16 N 5.86 S 13.40
Gef. C 40.32 H 7.15 N 5.60 S 13.46

¹⁶⁾ A. Combes und C. Combes, Bull. Soc. chim. France (3) 7, 779 (1892).

¹⁷⁾ H. F. Holtzclaw, J. P. Collman und R. M. Alire, J. Amer. chem. Soc. 80, 1100 (1958).

2-Methoxy-4-dimethylimonio-penten-(2)-methylsulfat (10): Aus 254.4 g *2-Dimethylamino-penten-(2)-on-(4)*¹⁸ (dargestellt nach I. c.¹⁶) aus Acetylaceton und Dimethylamin) in 300 ccm absol. Benzol und 252.2 g *Dimethylsulfat* nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei Raumtemp. Ausb. 476.0 g (94 %) rotes Öl, n_D^{20} 1.5308, das nach Ausschütteln mit Äther teilweise in stark hygroskopischen hellgelben Kristallen vom Schmp. 65–70° auskristallisiert. Die Verbindung wird ohne weitere Reinigung mit Natriummethylat zum *2-Dimethylamino-4.4-dimethoxy-penten-(2)* (**13a**) (s. unten) umgesetzt.

1-Methoxy-3-diisopropylimonio-propen-(1)-methylsulfat (11)

a) β -*Diisopropylamino-acrolein*: Zu der auf –10° gekühlten Lösung von 12.8 g *Propargylaldehyd* in 40 ccm Äther läßt man langsam eine Lösung von 23.9 g *Diisopropylamin* in 100 ccm Äther tropfen, rührt 2 Stdn., läßt über Nacht bei –20° stehen, saugt die ausgefallenen derben hellgelben Kristalle ab, wäscht sie mit Petroläther (Ausb. 27.5 g, Schmp. 66–68°) und kristallisiert jeweils 1.0 g aus 25 ccm Äther um. Ausb. nach 12stdg. Stehenlassen bei –20° 0.45 g (34 %), Schmp. 72–74°.

C₉H₁₇NO (155.2) Ber. C 69.63 H 11.04 N 9.02 Gef. C 69.72 H 11.09 N 8.61

b) 23.3 g β -*Diisopropylamino-acrolein* werden unter Erwärmen in 700 ccm Äther gelöst; nach Zugabe von 18.9 g *Dimethylsulfat* läßt man noch 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Das gebildete rotbraune Öl wird ohne weitere Reinigung zu **27** umgesetzt (s. unten).

1-Methoxy-3-diäthylimonio-propen-(1)-methylsulfat (12): Aus 30.5 g β -*Diäthylamino-acrolein* und 29.04 g *Dimethylsulfat* in 100 ccm absol. Benzol erhält man nach 1 $\frac{1}{2}$ stdg. Reaktionsdauer bei Raumtemp. ein Öl, das gleich weiter zu **26** umgesetzt wird (s. unten).

Vinyloge Amidacetale

1-Dimethylamino-3.3-dimethoxy-propen-(1) (**13**): Zu der aus 11.5 g *Natrium* und 16.0 g absol. *Methanol* in 300 ccm absol. Äther erhaltenen alkoholfreien *Natriummethylat*-Suspension läßt man innerhalb 15 Stdn. langsam 112.7 g **6** tropfen, erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß, läßt 24 Stdn. stehen, destilliert das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und anschließend die Substanz bei 4–5 Torr und max. 60–80° Badtemp. in eine mit CO₂/Methanol gekühlte Vorlage. Nach Fraktionieren an der Wasserstrahlpumpe erhält man bei Sdp.₁₀ 70° 48.0 g (65 %) farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4562.

C₇H₁₅NO₂ (145.2) Ber. C 57.90 H 10.41 N 9.65 Gef. C 58.15 H 10.51 N 10.46

2-Dimethylamino-4.4-dimethoxy-penten-(2) (**13a**): Zu der aus 11.5 g *Natrium* in 250 ccm absol. *Methanol* erhaltenen *Natriummethylat*-Lösung läßt man innerhalb 3 Stdn. 126.6 g **10** tropfen, läßt 16 Stdn. stehen, destilliert das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. und anschließend die Substanz bei 10 Torr ab. Ausb. nach fraktionierter Destillation 40.5 g (46 %) hellgelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 70–74°, n_D^{20} 1.4661. Die Analysenprobe wurde nochmals fraktioniert, Sdp.₁₀ 70–71°, n_D^{20} 1.4679, farblose Flüssigkeit.

C₉H₁₉NO₂ (173.2) Ber. C 62.39 H 11.05 N 8.09 Gef. C 62.66 H 10.97 N 8.21

1-Dimethylamino-3-methoxy-3-tert.-butyloxy-propen-(1) (**14**): Unter Rühren läßt man in 800 ccm absol. siedendem Benzol 23.8 g *Kalium* schmelzen, anschließend 37.06 g *tert.-Butylalkohol* zutropfen, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, läßt abkühlen und bei 50° rasch 112.6 g **6** zutropfen. Nach 30 Min. Erhitzen unter Rückfluß wird das Benzol i. Vak. abdestilliert

¹⁸ Z. Arnold und A. Holy, Collect. czechoslov. chem. Commun. **28**, 2040 (1963).

und anschließend der Rückstand i. Vak. über eine kurze Einstichkolonne fraktioniert. Ausb. 75.0 g (80%) farblose Flüssigkeit, Sdp.₉ 86–88°.

$C_{10}H_{21}NO_2$ (187.3) Ber. C 64.13 H 11.30 N 7.48 Gef. C 65.08 H 11.21 N 7.79

Vinyloge *N,N,N*-trisubstituierte Amidinium-methylsulfate

1-Methylamino-3-dimethylimino-propen-(1)-methylsulfat (**15**): Zu 33.8 g **6** läßt man unter Rühren innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 9.3 g *Methylamin* in 40 ccm absol. Benzol tropfen, destilliert das Lösungsmittel ab, läßt das zurückbleibende Öl über Nacht stehen, preßt die ausgefallenen Kristalle auf einem Tonteller ab (Ausb. 21.7 g hellbraune Kristalle, Schmp. 72–75°) und kristallisiert davon 4.3 g dreimal aus Methanol/Äther um. Ausb. 3.1 g (46%) farblose Kristalle, Schmp. 78–80°.

$C_6H_{13}N_2]CH_3SO_4$ (224.3) Ber. C 37.50 H 7.19 N 12.50 Gef. C 37.27 H 7.14 N 12.31

1-Anilino-3-dimethylimino-propen-(1)-methylsulfat (**16**): Aus 22.5 g **6** in 25 ccm absol. Benzol und 18.6 g *Anilin* in 20 ccm absol. Benzol, wie vorstehend beschrieben, jedoch zusätzliches 2 stdg. Rühren bei Raumtemp. Ausb. 28.0 g braune Kristalle, Schmp. 125–130°. Hiervon werden 2.8 g aus Äthanol/Äther dreimal umkristallisiert. Ausb. 1.52 g (53%) farblose Blättchen, Schmp. 138–140°.

$C_{11}H_{15}N_2]CH_3SO_4$ (286.4) Ber. C 50.33 H 6.33 N 9.78 Gef. C 50.10 H 6.32 N 9.59

1-[Pyridyl-(2-amino)-3-dimethylimino-propen-(1)-methylsulfat (**17**): Zu 11.3 g **6** in 15 ccm absol. Benzol läßt man innerhalb 15 Min. unter Rühren 9.4 g α -*Amino-pyridin* in 20 ccm heißem Benzol tropfen, rührt 1 Stde. bei Raumtemp., destilliert das Lösungsmittel ab und erhält 20.1 g rotbraunes Öl, n_D^{20} 1.633, das auch nach längerem Stehenlassen nicht kristallisiert. Es wird ohne Reinigung in **22** übergeführt (s. unten).

1-Methylamino-3-methylimino-propen-(1)-methylsulfat (**18**): In 33.5 g **6** in 20 ccm Methanol leitet man unter Rühren und Kühlen mit einem Wasserbad 3 Stdn. lang trockenes *Methylamin* ein. Hierbei scheiden sich 31.0 g Öl ab, das ohne Reinigung in **23** übergeführt wird (s. unten).

2-Anilino-4-phenylimino-penten-(2)-methylsulfat (**19**): Zu 22.5 g **8** in 30 ccm Benzol läßt man unter Rühren innerhalb 30 Min. 16.8 g *Anilin* in 30 ccm Benzol tropfen, rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und destilliert das Lösungsmittel ab, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das ohne Reinigung in **24** übergeführt wird (s. unten).

Vinyloge *N,N,N*'-trisubstituierte Amidine

1-Dimethylamino-3-methylimino-propen-(1) (**20**): Zu 50 ccm mit *Kaliumcarbonat* gesätt. 20proz. *Kalilauge*, mit 50 ccm Chloroform überschichtet, gibt man unter starkem Rühren 11.2 g **15**, trennt nach 15 Min. Rühren die Chloroformschicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser, trocknet über Natriumsulfat, destilliert das Chloroform ab und fraktioniert den Rückstand i. Wasserstrahlvak. Ausb. 1.6 g (28%) farbloses hygroskopisches Öl, Sdp.₁₃ 90–96°.

0.5 g des Öles bilden mit 10 ccm gesätt. äthanol. *Pikrinsäure*-Lösung 1.6 g gelbe Nadeln, die viermal aus 10 ccm Äthanol umkristallisiert werden, Schmp. 140–142°.

$C_6H_{13}N_2]C_6H_2N_3O_7$ (341.9) Ber. C 42.22 H 4.43 N 20.52 Gef. C 42.20 H 4.64 N 20.31

1-Dimethylamino-3-phenylimino-propen-(1) (**21**): Aus 30 ccm mit *Kaliumcarbonat* gesätt. 20proz. *Kalilauge*, mit 30 ccm Benzol überschichtet, und 2.8 g **16** erhält man, wie vorstehend

beschrieben, nach Abdestillieren des Lösungsmittels 1.2 g gelbliche Kristalle, die viermal bei max. 60° Badtemp. und 13 Torr sublimiert werden. Ausb. 0.75 g (43%) farblose Kristalle, Schmp. 62–65°.

$C_{11}H_{14}N_2$ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 76.13 H 7.99 N 15.85

1-Dimethylamino-3-[pyridyl-(2)-imino]-propen-(1) (22): Aus 50 ccm gesätt. wäbr. Kaliumcarbonat-Lösung, mit 50 ccm Chloroform überschichtet, und 20.1 g des rotbraunen Öles 17 erhält man, wie für 20 beschrieben, nach Abdestillieren des Lösungsmittels 5.4 g bräunliche Kristalle. Hiervon werden 2.7 g bei max. 110° Badtemp. dreimal bei 0.005 Torr sublimiert. Ausb. 1.7 g (40%) farblose Kristalle, Schmp. 113–115°.

$C_{10}H_{13}N_3$ (175.2) Ber. C 68.54 H 7.48 N 23.98 Gef. C 68.38 H 6.97 N 23.98

1-Methylamino-3-methylimino-propen-(1) (23): Aus 50 ccm mit Kaliumcarbonat gesätt. 20proz. Kalilauge, mit 50 ccm Chloroform überschichtet, und 31.0 g des Öles 18 erhält man, wie für 20 beschrieben, nach Abdestillieren des Lösungsmittels 9.0 g (93%) gelbes Öl, Sdp.₁₃ 67°. Ein Teil des Öles wird mit wäbr. Perchlorsäure genau neutralisiert, das Wasser i. Vak. abdestilliert und der kristalline Rückstand dreimal aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Die farblosen Blättchen des Perchlorats zeigen den Schmp. 96–97°.

$C_5H_{10}N_2ClO_4$ (198.6) Ber. C 30.24 H 5.58 N 14.11 Gef. C 30.59 H 5.56 N 14.12

2-Anilino-4-phenylimino-penten-(2) (24): Zu 30 ccm 20proz. wäbr. Kalilauge, mit 30 ccm Benzol überschichtet, gibt man unter starkem Rühren das zähe Öl 19, rührt 10 Min., trennt die benzolische Schicht ab, wäscht sie zweimal mit je 10 ccm Wasser, trocknet über Natriumsulfat, destilliert das Benzol i. Vak. ab und fraktioniert den Rückstand an der Ölpumpe. Das hellgelbe Öl (7.3 g, Sdp._{0.005} 135–142°) wird noch dreimal fraktioniert. Ausb. 5.8 g (23%) nahezu farbloses Öl, Sdp._{0.005} 143–145°.

$C_{17}H_{20}N_2$ (252.4) Ber. C 81.56 H 7.98 N 11.10 Gef. C 81.50 H 7.46 N 11.45

Vinyloge *N.N.N'.N'*-tetrasubstituierte Amidinium-perchlorate

1-Dimethylamino-3-dimethylimino-propen-(1)-perchlorat (25): In 11.25 g 6 leitet man trockenes Dimethylamin bis zur Sättigung ein, das gebildete Öl (*1-Dimethylamino-3-dimethylimino-propen-(1)-methylsulfat*) gibt man zu 20 ccm 50proz. wäbr. Natriumperchlorat-Lösung und läßt 24 Stdn. stehen. Die ausgefallenen bräunlichen Kristalle (8.3 g, Schmp. 112–115°) werden aus 10–15 ccm Wasser dreimal umkristallisiert, Ausb. 7.7 g (68%) farblose Kristalle, Schmp. 119°, (Lit.¹⁸⁾: 121–122°.

1-Diäthylamino-3-diäthylimino-propen-(1)-perchlorat (26): Zu der als Öl in Benzol erhaltenen Verbindung 12 läßt man eine Lösung von 17.0 g Diäthylamin in 50 ccm Benzol unter Rühren tropfen, erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst das zurückbleibende rotbraune Öl (62.0 g *1-Diäthylamino-3-diäthylimino-propen-(1)-methylsulfat*) in 500 ccm Wasser, gibt eine Lösung von 50.0 g Natriumperchlorat in 100 ccm Wasser zu, dekantiert die überstehende Lösung von dem gebildeten dunkelbraunen Öl, gibt zu dem Öl 300 ccm Chloroform, entfernt unter Rühren das im Öl eingeschlossene Wasser durch azeotrope Destillation in einer Umlaufapparatur und trocknet das dunkelbraune Öl mehrere Stdn. im Rotationsverdampfer i. Vak. bei 90°. Ausb. 58.0 g (81%) dunkles Öl.

1-Diisopropylamino-3-diisopropylimino-propen-(1)-perchlorat (27): Nach Abdestillieren des Äthers wird das bei 11 unter b) erhaltene Öl in 350 ccm Äthanol unter Rühren mit 20.0 g Diisopropylamin versetzt. Man erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, gibt die Lösung von 30.0 g

Natriumperchlorat in 150 ccm Äthanol zu, läßt einige Stdn. bei 0° stehen, saugt die gelben Kristalle ab und trocknet sie i. Vak. Ausb. 36.0 g, Schmp. 270° (Zers.). Hiervon werden je 1.0 g aus 30 ccm Äther umkristallisiert, Ausb. 0.5 g (35%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 306°.

$C_{15}H_{31}N_2]ClO_4$ (338.8) Ber. C 53.16 H 9.22 N 8.26 Gef. C 53.06 H 8.92 N 7.88

1-Methylanilino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat (28): Zu 11.25 g **6** läßt man unter Rühren innerhalb 15 Min. 5.3 g *Methylanilin* tropfen, rührt $\frac{1}{2}$ Stde., läßt das gebildete Öl (*1-Methylanilino-3-dimethylimonio-propen-(1)-methylsulfat*) zu 20 ccm einer 50proz. wäbr. *Natriumperchlorat*-Lösung tropfen, saugt nach 24stdg. Stehenlassen die bräunlichen Kristalle ab (10.3 g, Schmp. 133–138°) und kristallisiert viermal aus 20 ccm Wasser um. Ausb. 8.9 g (62%) farblose Kristalle. Schmp. 143–146°.

$C_{12}H_{17}N_2]ClO_4$ (288.7) Ber. C 49.92 H 5.94 N 9.70 Gef. C 49.31 H 6.18 N 10.05

1-Methylanilino-3-[methyl-phenyl-imonio]-propen-(1)-perchlorat (29)¹¹⁾: Zu 16.0 g **4**⁰ gibt man portionsweise 6.0 g *Methylanilin*, erwärmt 15 Min. auf 50°, versetzt mit einer Lösung von 13.6 g *Natriumperchlorat* in 10 ccm Wasser und 10 ccm Äthanol und kristallisiert den beim Abkühlen erhaltenen Niederschlag aus Aceton/Äther um. Ausb. 15.8 g (80%), Schmp. 170°.

$C_{17}H_{19}N_2]ClO_4$ (350.8) Ber. C 58.20 H 5.46 N 7.98 Gef. C 58.54 H 5.43 N 7.80

Vinyloge Aminalester

1.3-Bis-dimethylamino-3-methoxy-propen-(1) (30): 19.05 g *Kalium* werden in 200 ccm absol. Benzol bei 75° geschmolzen und mit einem Vibrator fein zerteilt. Nach Abkühlen läßt man unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 16.01 g *Methanol* in 400 ccm Benzol zutropfen, erhitzt gegen Ende der Reaktion noch 30 Min. unter Rückfluß, gibt 113.3 g **25** zu, erhitzt weitere 2 Stdn. unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert ausgeschiedenes Kaliumperchlorat ab, destilliert das Benzol i. Wasserstrahlvak. ab und fraktioniert den Rückstand über eine kurze Einstichkolonne. Ausb. 47.5 g (60%) farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 75–76°.

$C_8H_{18}N_2O$ (158.2) Ber. C 60.70 H 11.48 N 17.70 Gef. C 60.23 H 11.21 N 18.05

1.3-Bis-diäthylamino-3-äthoxy-propen-(1) (31): Zur Suspension von 8.2 g geschmolzenem *Kalium* in 300 ccm absol. Benzol (s. vorstehend) läßt man 9.65 g absol. *Äthanol* tropfen, erhitzt einige Stdn. unter Rückfluß, läßt 59.5 g **26** zutropfen, erhitzt weitere 2 Stdn. unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert ausgeschiedenes Kaliumperchlorat ab, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und anschließend das zurückbleibende Öl i. Vak. über eine kurze Einstichkolonne. Ausb. 25.0 g (51%) leicht gelbe Flüssigkeit, Sdp.₅₋₁₀₋₃ 76–80°.

$C_{13}H_{28}N_2O$ (228.4) Ber. C 68.37 H 12.36 N 12.27 Gef. C 68.25 H 12.31 N 12.29

Vinyloge Amidaminale

1.3.3-Tris-dimethylamino-propen-(1) (32): In die Suspension von 33.5 g *Natriumdimehylamid* — dargestellt nach l. c.¹⁹⁾ aus Dimethylformamid und feinzerteiltem Natrium in Mesitylen — in 500 ccm absol. Benzol gibt man 113.3 g **25**, erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert ausgeschiedenes Natriumperchlorat ab, destilliert das Benzol i. Vak. ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. über eine kurze Einstichkolonne, Ausb. 52.5 g (61%) farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 75–76°.

$C_9H_{21}N_3$ (171.3) Ber. C 63.08 H 12.36 N 24.53 Gef. C 63.11 H 12.26 N 24.28

¹⁹⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und R. Gleiter, *Angew. Chem.* **77**, 964 (1965).

1.3.3-Tris-diäthylamino-propen-(1) (33): Zu dem aus 3.47 g *Lithium* — in dünnen kleinen Scheibchen — und 34.3 g *n-Butylbromid* in 100 ccm Äther unter N₂-Atmosphäre und bei -10° erhaltenen *Butyllithium* läßt man langsam eine Lösung von 18.3 g *Diäthylamin* in 50 ccm Äther tropfen, erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, läßt unter weiterem Sieden 56.4 g **26** zutropfen, erhitzt 5 Stdn. unter Rückfluß, dekantiert vom gebildeten Niederschlag, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und fraktioniert den Rückstand i. Vak. über eine Kolonne. Ausb. 10.5 g (20%) leicht gelbe Flüssigkeit, Sdp._{5 · 10⁻⁴} 76–78°, n_D^{20} 1.4703.

C₁₅H₃₃N₃ (255.5) Ber. C 70.53 H 13.02 N 16.45 Gef. C 70.71 H 12.67 N 17.09

[247/68]