

Hellmut Bredereck, Franz Effenberger, Karl-August Hirsch¹⁾ und
Dietrich Zeyfang²⁾

Orthoamide, X³⁾

Reaktionen vinyloger Amidacetale, Aminalester und Amidaminale

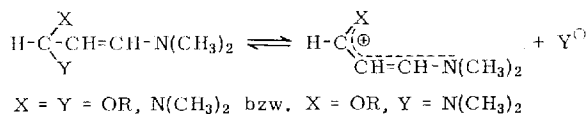
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 11. August 1969)

Vinyloge Orthoameisensäureamid-Derivate geben mit Grignard-Verbindungen 1,3-Bisdimethylamino-alkene-(1) (4–7), mit methylenaktiven Verbindungen *N,N*-disubstituierte 4-Amino-butadien-(1,3)-Derivate (17–29) und mit primären aromatischen Aminen vinyloge *N,N,N'*-trisubstituierte Amidine (31–36, 38–40).

Orthoamides, X³⁾: Reaction of Vinylogous Amide Acetals, Aminalesters and Amide Aminals
Derivates of vinylogous orthoformic acid amides react with Grignard compounds to give 1,3-bis(dimethylamino)-1-alkenes (4–7), with methylene active compounds to give derivates of *N,N*-disubstituted 4-amino-1,3-butadienes (17–29) and with primary aromatic amines to form vinylogous *N,N,N'*-trisubstituted amidines (31–36, 38–40).

Nach der Synthese vinyloger Orthoameisensäureamid-Derivate⁴⁾ berichten wir nun über deren Umsetzungen. Die bei Amidacetalen, Aminalestern und Amidaminalen festgestellte Dissoziation^{5,6)} muß bei den vinylogenen Systemen noch ausgeprägter sein, da das Kation durch die Vinylgruppe zusätzlich stabilisiert wird:



Wie bei den Orthoameisensäureamid-Derivaten^{3,7,8,9)} waren auch bei deren Vinylogenen Reaktionen mit nucleophilen Verbindungen zu erwarten. Außer CH₂-aciden Substanzen setzten wir Grignard-Verbindungen, Amine sowie Phenole ein^{1,10)}.

A) Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen

Bei der Umsetzung eines vinylogenen Orthoesters [1.1,3-Triäthoxy-propen-(1)] und vinylogenen Amidacetalen [3-Dimethylamino-1,3-dimethoxy-propen-(1)] mit Grignard-

¹⁾ K.-A. Hirsch, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1967 und Diplomarbeit 1965; H. Bredereck, F. Effenberger, R. Gleiter und K.-A. Hirsch, *Angew. Chem.* **77**, 1010 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 955 (1965).

²⁾ D. Zeyfang, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1965.

³⁾ IX. Mittel.: H. Bredereck, G. Simchen und P. Horn, *Chem. Ber.* **103**, 210 (1970), vorstehend.

⁴⁾ H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang und K.-A. Hirsch, *Chem. Ber.* **101**, 4036 (1968).

⁵⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann. Chem.* **641**, 1 (1961).

⁶⁾ G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, *Chem. Ber.* **101**, 51 (1968).

⁷⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, *Chem. Ber.* **97**, 3397 (1964).

⁸⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und Th. Brendle, *Angew. Chem.* **78**, 147 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 132 (1966).

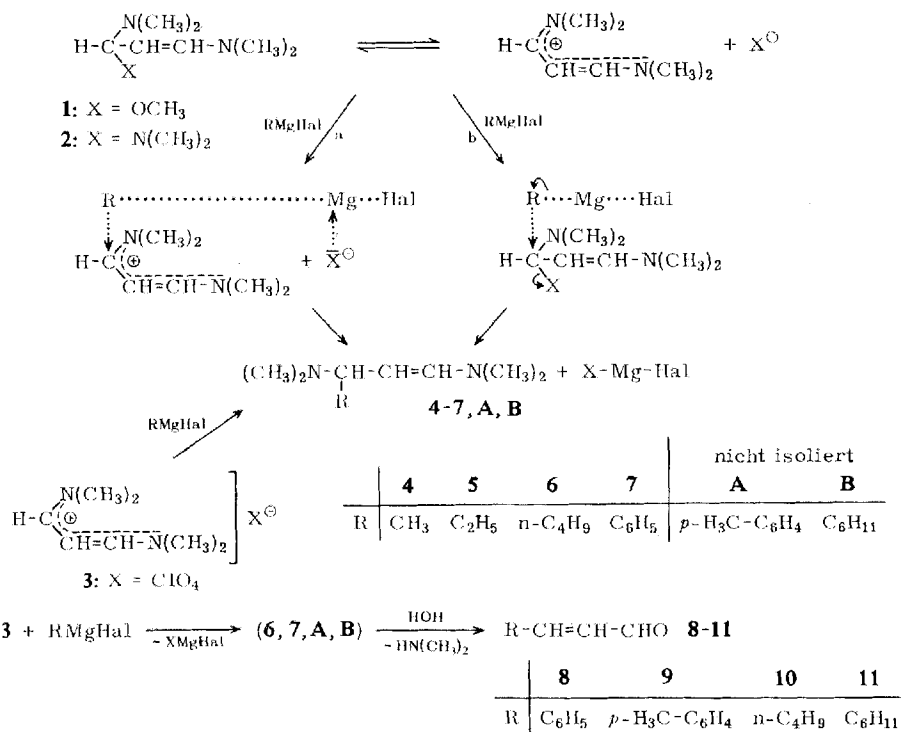
⁹⁾ H. Bredereck, G. Simchen und R. Wahl, *Chem. Ber.* **101**, 4048 (1968).

¹⁰⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und D. Zeyfang, *Angew. Chem.* **77**, 219 (1965).

Verbindungen isolierten wir jeweils nur ca. 10% einer Flüssigkeit, die wir aufgrund der Analysenergebnisse sowie der NMR-Spektren als Gemische ansehen. Dagegen erhielten wir bei der Umsetzung eines vinylogenen Aminalesters [1.3-Bis-dimethylamino-3-methoxy-propen-(1) (**1**)] und eines vinylogenen Amidaminals [Tris-dimethylamino-propen-(1) (**2**)] 1.3-Bis-dimethylamino-alkene-(1) (**4-7**) (Tab. 1). Als Konstitutionsbeweis dienten Analysen sowie die saure Hydrolyse zu den α,β -ungesättigten Aldehyden (**8-11**).

Synthesen α,β -ungesättigter Aldehyde durch Anlagerung von Grignard-Verbindungen an β -Alkoxy-acroleine sind bekannt⁽¹⁾.

Die Bildung von Alkenen kann sowohl nach einem S_N1 - (a) als auch nach einem S_N2 -Mechanismus (b) ablaufen. So erhielten wir auch aus dem vinylogenen Amidinium-Salz **3**⁴⁾, in dem das Amidinium-Kation bereits vorgebildet ist, mit Grignard-Verbindungen 1.3-Bis-dimethylamino-alkene.



B) Umsetzungen mit methylenaktiven Verbindungen

Umsetzungen vinylogener Amidinium-Salze mit methylenaktiven Verbindungen sind bereits beschrieben worden (z. B. l. c.¹²⁻¹⁴). Wir erhielten aus vinylogenen Amidaceta-

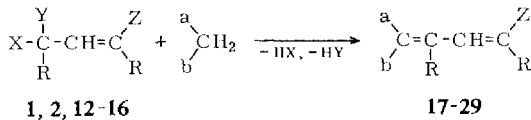
¹¹⁾ J. Ficini und H. Normant, Bull. Soc. chim. France 1964, 1294.

¹²⁾ Z. Arnold und J. Žemlička, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 1302 (1960).

¹³⁾ Ch. Jutz und H. Amschler, Chem. Ber. 97, 3331 (1964).

¹⁴⁾ K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606, 79 (1957).

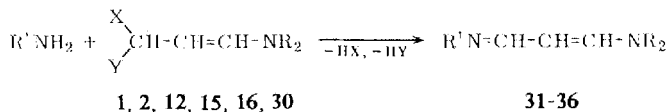
len, Aminalestern und Amidaminen mit methylenaktiven Verbindungen die *N,N*-disubstituierten 4-Amino-butadien-(1.3)-Derivate **17**–**29** (Tab. 2).



	R	X	Y	Z		a	b	R	Z
1	H	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	17	CN	CN	H	N(CH ₃) ₂
2	H	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	18	CN	CN	H	N(CH ₃)C ₆ H ₅
12	H	OCH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	19	CN	CN	CH ₃	N(CH ₃) ₂
13	H	OCH ₃	OCH ₃	N(CH ₃)C ₆ H ₅	20	CN	CO ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
14	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	21	CN	CO ₂ CH ₃	H	N(CH ₃)C ₆ H ₅
15	H	OC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	22	CN	C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	H	N(CH ₃) ₂
16	H	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	23	CN	C ₆ H ₅	H	N(CH ₃) ₂
					24	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	H	N(CH ₃) ₂
					25	COCH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H	N(CH ₃) ₂
					26	H	C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	H	N(CH ₃) ₂
					27	H	C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	H	N(C ₂ H ₅) ₂
					28	H	COC ₆ H ₅	H	N(CH ₃) ₂
					29	CN	C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)	H	N(C ₂ H ₅) ₂

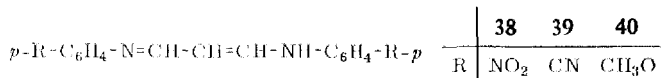
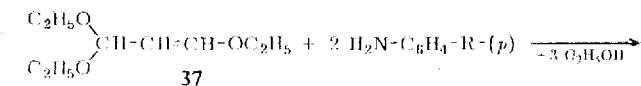
C) Umsetzungen mit primären aromatischen Aminen

Bei der Umsetzung der vinylogenen Amidacetale, Aminalester und Amidamine mit primären aromatischen Aminen entstehen *N,N,N'*-trisubstituierte vinyloge Amidine (**31**–**36**) (Tab. 3), die wir bereits früher⁴⁾ aus den vinylogenen Amidiniummethylsulfaten in alkalischem Medium erhalten hatten.



	X	Y	R		R	R
1	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃	31	CH ₃	α-C ₅ H ₄ N
2	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	CH ₃	32	CH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃ (-p)
12	OCH ₃	OCH ₃	CH ₃	33	CH ₃	C ₆ H ₄ CN(-p)
15	OC ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	34	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -CN(-p)
16	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	35	CH ₃	C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)
30	OCH ₃	OC(CH ₃) ₃	CH ₃	36	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ -NO ₂ (-p)

Versuche, auch den vinylogenen Orthoester 1.3.3-Triäthoxy-propen-(1) (**37**) mit methylenaktiven Verbindungen und mit 2-Amino-pyridin umzusetzen, blieben erfolglos. Dagegen gelang eine Umsetzung mit primären aromatischen Aminen, die unter Abspaltung sämtlicher Äthoxygruppen ebenfalls zu vinylogenen Amidinen führte.



Tab. 1. 1,3-Bis-dimethylamino-alkene-(1)

R	RMgHal	Ausgangsprodukt	Reaktionsprodukt	Ausb. %	Sdp. /Torr	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	Analyse H	N
CH ₃	J	1,3-Bis-dimethylamino-3-methoxypropen-(1) (1)	1,3-Bis-dimethylamino-buten-(1) s. l. c. 15-17) (4)	21	50—51°/12	1.4649	C ₈ H ₁₈ N ₂ (142.2)	Ber. 67.55 Gef. 67.76	12.76 12.77	19.70 19.52
CH ₃	J	1,3,3-Trisdimethylamino-propen-(1) (2)		43						
C ₂ H ₅	Br	1		59						
C ₂ H ₅	Br	2		55	64—66°/12	1.4710	C ₉ H ₂₀ N ₂ (156.3)	Ber. 69.17 Gef. 69.14	12.90 13.25	17.93 18.11
C ₂ H ₅	Br	1-Dimethylamino-3-dimethylimino-propen-(1)-perchlorat (3)		36						
n-C ₄ H ₉	Br	1		49						
n-C ₄ H ₉	Br	2	1,3-Bis-dimethylamino-hepten-(1) (6)	50	93—94°/12	1.4632	C ₁₁ H ₂₄ N ₂ (184.3)	Ber. 71.68 Gef. 72.03	13.13 13.08	15.20 15.21
n-C ₄ H ₉	Br	3		33						
C ₆ H ₅	Br	1	1,3-Bis-dimethylamino-3-phenylpropen-(1) (7)	47	70—71°/0.005	1.5379	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ (104.3)	Ber. 76.42 Gef. 76.63	9.87 10.00	13.71 13.44
C ₆ H ₅	Br	2		56						

15) C. Mannich, K. Handke und K. Roth, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2112 (1936).16) W. Langenbeck, Chem. Ber. **81**, 356 (1948).17) Phillips Petroleum Co. (Erf. R. C. Doss und A. M. Schnitzer), Amer. Pat. 2.800.509 (23. 7. 57), C. A. **51**, 17979 d (1957).

Tab. 2. *N,N*-Disubstituierte 4-Amino-butadien-(1.3)-Derivate aus methylenaktiven Verbindungen und vinylogen Orthoamidin

vinylloges Orthoamid-Derivat	Ausgangsprodukte methylenaktive Verb.	Reaktionsprodukt -butadien-(1.3)	Aussehen	Rein-Ausb. %	Rein-Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
1-Dimethylamino-3,3-dimethoxypropen-(1) (12)		4-Dimethylamino-1,1-dicyan- (17)	gelbe Kristalle	52	130–134°	C ₈ H ₉ N ₃ (147.2)	Ber. 65.28 6.16 28.55 Gef. 65.23 6.43 28.05
1-[<i>N</i> -Methyl-anilino]-3,3-dimethoxypropen-(1) (13)	Malondinitril	4-[<i>N</i> -Methyl-anilino]-1,1-dicyan- (18)	gelbe Kristalle	67	148–150°	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ (209.2)	Ber. 74.62 5.30 20.08 Gef. 74.73 5.51 19.87
2-Dimethylamino-4,4-dimethoxy-penten-(2) (14)		4-Dimethylamino-2,4-dimethyl-1,1-dicyan- (19)	gelbe Blättchen	64	166–169°	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ (175.2)	Ber. 68.54 7.48 23.98 Gef. 68.70 7.21 23.80
12				58	154–157°		
12				43			
1,3-Bis-dimethyl-amino-3-methoxypropen-(1) (1)	Cyanessigsäuremethylester	4-Dimethylamino-1-methoxycarbonyl-1-cyan- (20)	hellgelbe Nadeln	45	157°	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ (180.2)	Ber. 59.98 6.71 15.55 Gef. 59.83 6.46 15.42
1,3,3-Trisdimethylamino-propen-(1) (2)				45			
13		4-[<i>N</i> -Methyl-anilino]-1-methoxycarbonyl-1-cyan- (21)	gelbe Nadeln	62	141–144°	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂ (242.3)	Ber. 69.40 5.83 11.56 Gef. 69.61 5.72 11.52

12	<i>p</i> -Nitrobenzylcyanid	4-Dimethylamino-1-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-1-cyan- (22)	anthrazitfarbene Nadeln	6	188°	C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ (243.3)	Ber. 64.18 Gef. 63.94	5.39 5.41	17.27 17.14
1				38					
2				39					
12	Benzylcyanid	4-Dimethylamino-1-phenyl-1-cyan- (23)	gelbe Nadeln	19	102°	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ (198.2)	Ber. 78.73 Gef. 78.54	7.12 6.84	14.13 13.94
1				74					
2				72					
12	Malonsäure-dimethylester	4-Dimethylamino-1.1-bis-methoxy-carbonyl- (24)	gelbe Kristalle	38	100— 102°	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ (213.2)	Ber. 56.32 Gef. 56.34	7.09 7.04	6.57 6.29
12	Acetessigsäure-äthylester	4-Dimethylamino-1-acetyl-1-äthoxy-carbonyl- (25)	hellgelbe Nadeln	1	92°	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃ (211.2)	Ber. 62.52 Gef. 62.27	8.11 8.02	6.63 6.55
1				19					
2				18					
12	<i>p</i> -Nitro-toluol	4-Dimethylamino-1-[<i>p</i> -nitro-phenyl]- (26)	violette Kristalle	—	—	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218.3)	Ber. 66.04 Gef. 65.73	6.46 6.29	12.78 12.54
1				2	177°				
2				32					
1.3.3-Tris-diäthylamino-3-äthoxypropen-(1) (16)		4-Diäthylamino-1-[<i>p</i> -nitro-phenyl]- (27)	dunkle Kristalle	4	85°	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3)	Ber. 68.27 Gef. 67.99	7.37 7.45	11.37 10.91
12				—	—				
1	Acetophenon	4-Dimethylamino-1-benzoyl- (28)	gelbe Plättchen	70	117°	C ₁₃ H ₁₅ NO (201.3)	Ber. 77.57 Gef. 77.52	7.51 7.38	6.96 6.99
2				70					
1.3-Bis-diäthylamino-3-äthoxypropen-(1) (15)	<i>p</i> -Nitrobenzylcyanid	4-Diäthylamino-1-[<i>p</i> -nitro-phenyl]-1-cyan- (29)	violette Kristalle	47	172— 175°	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₂ (271.3)	Ber. 66.40 Gef. 66.34	6.32 6.12	15.49 15.15

Tab. 3. Vinyloge *N,N,N'*-trisubstituierte Amidine aus primären aromatischen Aminen und vinylogenen Orthoamidinen

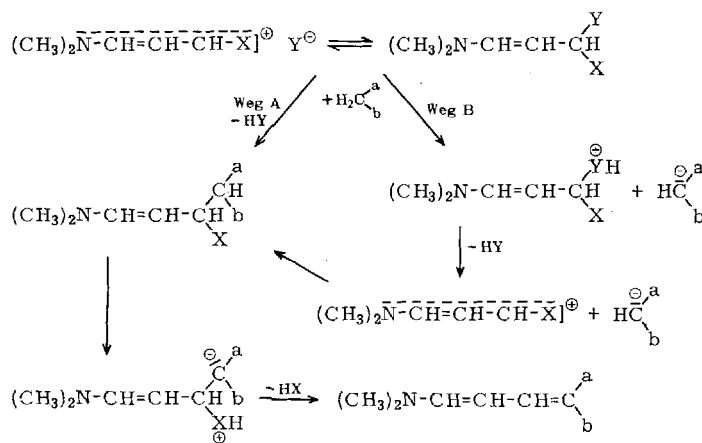
Ausgangsprodukt	aromatisches Amin	Reaktionsprodukt	Ausb. %	Roh-Schmp.	Rein-Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	C	H	N
1-Dimethylamino-3,3-dimethoxypropen-(1) (12)		Keine Umsetzung	—	—	—				
1-Dimethylamino-3-methoxy-3-tert.-butoxypropen-(1) (30)	2-Amino-pyridin	Keine Umsetzung	—	—	—				
1,3-Bis-dimethylamino-3-methoxypropen-(1) (1)		1-Dimethylamino-3-[pyridyl-(2)-imino]propen-(1) (31)	80	110°	114— 115°				
1,3,3-Tris-dimethylamino-propen-(1) (2)		(Lit.4); Schmp. 113—115°	71	113— 115°	114— 115°				
12		1-Dimethylamino-3-[<i>p</i> -methoxy-phenyl-imino]propen-(1) (32)	32	69°					
30	<i>p</i> -Anisidin	(gelbe Kristalle)	61	65°	72°	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (104.3)	Ber. 70.56 Gef. 70.18	7.90 7.55	13.72 13.24
1			83	71°					
2			90	70°					
12		1-Dimethylamino-3-[<i>p</i> -cyan-phenyl-imino]propen-(1) (33)	68	127°					
30	<i>p</i> -Aminobenzonitril	(gelbe Kristalle)	65	129°	132°	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ (199.2)	Ber. 72.33 Gef. 72.12	6.57 6.60	21.09 21.31
1			80	129°					
2			86	130°					
1,3-Bis-diäthylamino-3-äthoxypropen-(1) (15)		1-Diäthylamino-3-[<i>p</i> -cyan-phenylimino]propen-(1) (34) (hellgelbe Kristalle)	75	93 · 95°	100°	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ (227.3)	Ber. 73.97 Gef. 72.67	7.54 7.57	18.49 18.42

12		68	161°			
30	1-Dimethylamino-3-[<i>p</i> -nitro-phenyl-imino]-propen-(1) (35) (rote Kristalle)	73	153°	164°	$C_{11}H_{13}N_3O_2$ (219.2)	Ber. 60.26 5.98 19.15 Gef. 60.34 5.85 19.24
1		91	155°			
2		100	150°			
1.3.3-Tris-diäthylamino-propen-(1) (16)						
	<i>p</i> -Nitranilin	77	108°	111°	$C_{13}H_{17}N_3O_2$ (247.1)	Ber. 63.14 6.93 16.99 Gef. 62.96 6.68 16.75
	1-Diäthylamino-3-[<i>p</i> -nitro-phenyl-imino]-propen-(1) (36) (leucht. rote Kristalle)					
	1-[<i>p</i> -Nitro-anilino]-3-[<i>p</i> -nitro-phenylimino]-propen-(1) (38) (leucht. rote Kristalle)	64	200°	205°	$C_{15}H_{12}N_4O_4$ (312.3)	Ber. 57.69 3.87 17.94 Gef. 57.51 3.84 17.82
1.3.3-Triäthoxypropen-(1) (37)	<i>p</i> -Aminobenzonitril	65	210°	221°	$C_{17}H_{12}N_4$ (272.3)	Ber. 74.98 4.44 20.58 Gef. 74.69 4.31 20.39
	1-[<i>p</i> -Cyan-anilino]-3-[<i>p</i> -cyan-phenylimino]-propen-(1) (39) (gelbe Kristalle)					
	<i>p</i> -Anisidin	39	150°	150°	$C_{17}H_{18}N_2O_2$ (282.3)	Ber. 72.32 6.43 9.92 Gef. 71.97 6.47 10.12
	1-[<i>p</i> -Methoxy-anilino]-3-[<i>p</i> -methoxy-phenylimino]-propen-(1) (40) (gelbe Kristalle)					

Wie sich aus dem Vergleich der Ausbeuten ergibt (Tabb. 2, 3), nimmt die Reaktionsfähigkeit von vinylogenen Amidacetalen zu Aminalestern und Amidaminalen zu. Die vinylogenen Aminalester und Amidaminale reagieren etwa mit gleicher Geschwindigkeit. Dieselbe Zunahme der Reaktionsfähigkeit findet sich in der Reihe Amidacetale — Aminalester — Amidaminale^{7,9)}.

Die Umsetzung vinyloger Orthoamid-Derivate mit methylenaktiven Verbindungen bzw. primären aromatischen Aminen kann einmal unter der Annahme der Eigendissoziation der Orthoamid-Derivate als Brönstedtsches Säure-Basen-System betrachtet werden (Weg A). Die Eigendissoziation der vinylogenen Orthoamid-Derivate wird noch stärker ausgeprägt sein als die der nicht vinylogenen Orthoamid-Derivate^{5,6,9)}, da sich die positive Ladung über einen größeren Raum verteilt. Das Dissoziationsmaximum wird beim vinylogenen Aminalester liegen, da das Anion $^{\ominus}\text{OCH}_3$ stabiler als das Anion $^{\ominus}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist. Das entstandene Anion $^{\ominus}\text{OCH}_3$ bzw. $^{\ominus}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ spaltet aus dem Reaktionspartner $\text{H}_2\text{C}^{\text{a}}_{\text{b}}$ oder H_2NAr ein Proton ab, anschließend lagert sich $\text{H}^{\ominus}-\text{C}^{\text{a}}_{\text{b}}$ oder $\text{H}^{\ominus}-\text{NAr}$ an das Carbonium-Ion an. Durch Abspaltung eines weiteren Moleküls ROH bzw. $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ kommt es zur Bildung von Derivaten des Butadiens-(1.3) bzw. des 1-Amino-3-imino-propens-(1) (s. Tab. 3).

Zum anderen wird jedoch bei entsprechend aciden Reaktionspartnern auch eine Protonierung — z. B. einer $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe — erfolgen können (Weg B) und nach Abspaltung von Alkohol bzw. Dimethylamin die Weiterreaktion des Carbonium-Ions mit $\text{H}^{\ominus}-\text{C}^{\text{a}}_{\text{b}}$ oder $\text{H}^{\ominus}-\text{NAr}$ wie oben beschrieben erfolgen.



Daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Acidität der nucleophilen Verbindungen ansteigt, zeigen z. B. die unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Umsetzungen des vinylogenen Amidacetals **12** mit *p*-Anisidin (32% Ausb. an 1-Dimethylamino-3-[*p*-methoxy-phenylimino]-propen-(1) (**32**)) und *p*-Nitranilin (68% Ausb.

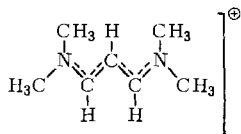
an 1-Dimethylamino-[3-*p*-nitro-phenylimino]-propen-(1) (**35**) besonders deutlich, die mit dem acideren *p*-Nitranilin zu einer Verdoppelung der Ausbeute führten (s. Tab. 3).

Ob die Dissoziation oder die Protonierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist, läßt sich nicht allgemein beantworten.

D) Umsetzungen mit Phenolen

Bei der Umsetzung mit **1** bzw. **2** in siedendem Äther erhielten wir nur im Falle von *p*-Nitro-phenol eine einheitliche Verbindung, die aufgrund der Analysen aus 2 Mol *p*-Nitro-phenol und 1 Mol Aminalester **1** bzw. Amidaminal **2** unter Abspaltung eines Mols Methanol bzw. Dimethylamin entstanden sein muß.

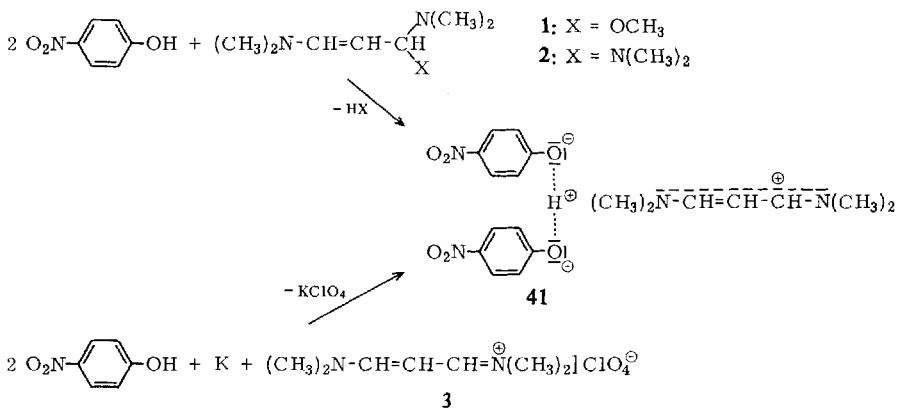
Das NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt zwei identische Phenolreste und ein einzelnes, bei sehr niederem Feld erscheinendes Proton. Dieses kann einer OH-Gruppierung zugeordnet werden, da auch im IR-Spektrum in KBr eine breite Bande bei 3440/cm vorhanden ist. Außerdem erscheint im NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = 3.1$ ppm (Intensität 12), ein Triplett bei $\delta = 4.95$ ppm (Intensität 1) und ein weiteres Dublett bei $\delta = 7.5$ ppm (Intensität 2). Das Dublett bei $\delta = 3.1$ ppm kann man je zwei Dimethylamino-Gruppen zuordnen, die übrigen Signale einem A_2X -System im vinylogem Amidinium-Kation:



Wir schlagen daher für die isolierte Verbindung die Struktur **41** vor. Die Bindung der beiden Phenolatreste erfolgt über ein bewegliches H-Atom, das als Proton im Wirkungsfeld der beiden benachbarten Sauerstoffatome bleibt.

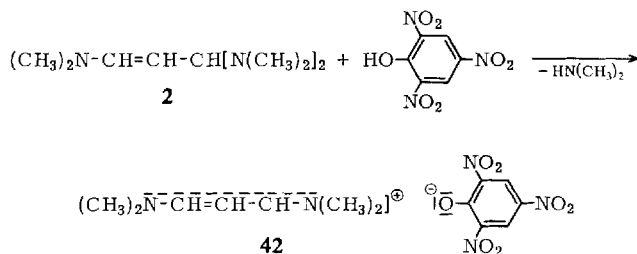
Ähnliche feste intermolekulare $\text{—O} \cdots \text{H} \cdots \text{O—}$ -Brückenbindungen sind in zahlreichen sauren Salzen einbasischer Säuren bekannt, z. B. 1. c. 18).

Um die Struktur **41** zu stützen, setzten wir das 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat (**3**) in Gegenwart von Kalium mit *p*-Nitro-phenol in Benzol um. Dabei isolierten wir die gleiche Verbindung **41**.



18) D. R. McGregor und I. C. Speakman, J. chem. Soc. [London] A 1968, 2106.

Setzt man als Phenol Pikrinsäure ein, so erhält man erwartungsgemäß das entsprechende Amidiniumpikrat (Ausb. 100%); Dimethylamin konnte nachgewiesen werden (94%).



Die Bildung eines dimeren Pikrat-Anions ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich.

Beschreibung der Versuche

A) Umsetzungen mit Grignard-Verbindungen zu 1.3-Bis-dimethylamino-alkenen-(1)

Allgemeines (vgl. Tab. 1): Das aus 0.082 g-Atom *Magnesium* und 0.05 Mol *Alkyljodid* oder *-bromid* in 50 ccm absol. Äther erhaltene *Alkylmagnesiumhalogenid* wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man unter Rühren 0.05 Mol *1.3-Bis-dimethylamino-3-methoxypropen-(1)* (1)⁴⁾ oder *1.3.3-Tris-dimethylamino-propen-(1)* (2)⁴⁾ in 30 ccm absol. Äther zutropfen, erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand über eine Silber Spiegelkolonne i. Vak. bei einer Heizbadtemp. von 160°.

Die Umsetzungen mit *1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-perchlorat* (3)⁴⁾ erfolgen analog, es wird jedoch 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das teilweise ausgefallene Salz in ein zähes Öl umwandelt, das nur sehr langsam erstarrt.

Hydrolyse der 1.3-Bis-dimethylamino-alkene-(1) 6, 7, A und B

Allgemeines: Das Reaktionsgemisch aus Grignard-Verbindung und 3⁴⁾ wird auf Eis gegossen und mit verd. *Salzsäure* angesäuert. Die Ätherphase wird abgetrennt, aus der wäßr. Phase der restliche *Aldehyd* durch Wasserdampfdestillation übergetrieben und das Destillat mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden über *Magnesiumsulfat* getrocknet, der Äther wird im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand i. Vak. über eine Einstichkolonne destilliert (ein Zusatz von *Hydrochinon* vor der Destillation bewirkt eine Stabilisierung des Aldehyds).

Zimtaldehyd (8): Aus 12.2 g *Magnesium*, 78.5 g *Brombenzol* in 500 ccm absol. Äther und 113.0 g 3 über 7, Ausb. 35.0 g (53%) leicht gelbes Öl, Sdp._{0.0005} 68.70°, *n*_D²⁰ 1.6181 (Lit.¹⁹⁾: *n*_D²⁰ 1.6195).

p-Methyl-zimtaldehyd (9): Aus 6.1 g *Magnesium*, 43.0 g *p-Brom-toluol* in 300 ccm absol. Äther und 56.5 g 3 (über A), Ausb. 13.1 g (35%) gelbes Öl, Sdp._{0.0005} 89–93° (Lit.²⁰⁾: Sdp.₂₅ 154–159°).

¹⁹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 48th Edit., C–253 The Chemical Rubber Co., Cleveland 1967–1968.

²⁰⁾ M. Scholtz und A. Wiedemann, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 845 (1903).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 211°.

$C_{16}H_{14}N_4O_4$ (326.3) Ber. C 58.89 H 4.32 N 17.17 Gef. C 58.72 H 4.15 N 16.82

Hepten-(2)-al (10): Aus 20.0 g *Magnesium*, 68.5 g *n-Butylbromid* in 500 ccm absol. Äther und 113.0 g **3** (über **6**), Ausb. 4.0 g Rohprodukt, Sdp.₁₂ 35–62° (Lit.²¹⁾; Sdp.₁₀ 62°).

3-Cyclohexyl-acrolein (11): Aus 3.5 g *Magnesium*, 23.5 g *Bromcyclohexan* in 250 ccm absol. Äther und 32.5 g **3** (über **B**), Ausb. 7.0 g (35 %) farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 90–92°, n_D^{20} 1.4860 (Lit.²²); Sdp.₁₅ 95°, n_D^{20} 1.4870).

B) Umsetzungen mit methylenaktiven Verbindungen (Tab. 2)

17: 0.02 Mol **12** und 0.02 Mol *Malodinitril* in 10 ccm absol. Methanol läßt man nach mehrmaligem Umschütteln einige Stdn. stehen. Die ausgefallenen Kristalle — auch die nach Einengen der Mutterlauge — werden 3 mal aus 10 ccm Methanol umkristallisiert.

18: Wie vorstehend aus 0.01 Mol **13** und 0.01 Mol *Malodinitril* in 15 ccm Methanol nach 30 Min. Stehenlassen und 4maligem Umkristallisieren aus 25 ccm Äthanol.

19: Wie bei **17** aus 0.05 Mol **14** und 0.05 Mol *Malodinitril* in 20 ccm Benzol nach Stehenlassen über Nacht und 5maligem Umkristallisieren aus 40 ccm Benzol.

20: a) Wie bei **17** aus 0.02 Mol **12** und 0.02 Mol *Cyanessigsäure-methylester* nach wenigen Min. Stehenlassen und 4maligem Umkristallisieren aus 20 ccm Äthanol.

b) 0.02 Mol **12**, **1** oder **2** und 0.02 Mol *Cyanessigsäure-methylester* in 50 ccm absol. hochsiedendem Petroläther werden 4 Stdn. auf 110° erhitzt; das beim Abkühlen erstarrende Produkt wird zerkleinert, 2mal mit 50 ccm tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 24 Stdn. bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. 1.0 g wird aus 150 ccm Wasser in Gegenwart von A-Kohle umkristallisiert und 48 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet.

21: Analog **17–19** aus 0.01 Mol **13** und 0.01 Mol *Cyanessigsäure-methylester* in 20 ccm Methanol nach 30 Min. Stehenlassen und 4maligem Umkristallisieren aus 20 ccm Methanol.

22: Analog **17–19** aus 0.02 Mol **12**, **1** oder **2** und 0.02 Mol *p-Nitro-benzyleyanid* in 75 ccm absol. Benzol. Aus dem sich dunkel färbenden Reaktionsgemisch werden die dunklen Kristalle abgesaugt, 2mal mit 20 ccm absol. Benzol gewaschen und 24 Stdn. bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. Nach Umkristallisieren von jeweils 0.5 g aus 50 ccm absol. Benzol in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid wird 48 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet.

23: Analog **20** nach b) aus 0.02 Mol **12**, **1** oder **2** und 0.02 Mol *Benzyleyanid* in 50 ccm absol. Petroläther. Nach 1 täg. Stehenlassen des Öles im Kühlschrank ist dieses erstarrt; es wird zerkleinert, 2mal mit 50 ccm tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 24 Stdn. bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. Jeweils 1.0 g wird aus 100 ccm absol. hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid umkristallisiert, 2mal mit 10 ccm absol. tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 48 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet.

24: Analog **17–19** aus 0.02 Mol **12** und 0.02 Mol *Malonsäure-dimethylester* in 10 ccm absol. Methanol und nach 3maligem Umkristallisieren aus 15 ccm Benzol/Petroläther (1 : 1).

25: Analog **17–19** aus 0.2 Mol **12**, **1** oder **2** und 0.2 Mol *Acetessigsäure-äthylester* in 50 ccm absol. Äther. Nach 24stdg. Stehenlassen kristallisiert das Öl; es wird 2mal mit 30 ccm absol. Äther gewaschen und bei 25° 24 Stdn. i. Vak. getrocknet. Jeweils 0.1 g wird aus 50 ccm absol. hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid umkristallisiert, 2mal mit 10 ccm absol. tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 48 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet.

²¹⁾ C. J. Martin, A. I. Schepartz und B. F. Daubert, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2601 (1948).

²²⁾ J. H. v. Boom, P. P. Montijn, L. Brandsma und J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84** (I), 31 (1965).

26: Analog 20 b) aus 0.02 Mol **12, 1** oder **2** und 0.02 Mol *p*-Nitro-toluol in 75 ccm absol. hochsiedendem Petroläther. Nach 2täg. Stehenlassen in der Kälte werden die ausgefallenen Kristalle 2mal mit 25 ccm tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 24 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet. Jeweils 0.5 g werden aus 75 ccm absol. hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid umkristallisiert, 2mal mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 48 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet.

27: 0.01 Mol 1.3.3-Tris-diäthylamino-propen-(1) (**16**) und 0.01 Mol *p*-Nitro-toluol werden 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und 2 Tage bei 20° stehengelassen. Das ölige Produkt wird auf einen Tonteller abgepreßt, und die dunklen Kristalle werden aus 250 ccm hochsiedendem Petroläther umkristallisiert.

28: Analog 20 nach b) aus 0.02 Mol **12, 1** oder **2** und 0.02 Mol Acetophenon in 50 ccm absol. hochsiedendem Petroläther. Nach 1täg. Stehenlassen bei Raumtemp. ist das Öl kristallisiert; es wird 2mal mit 50 ccm absol. tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 24 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet. Jeweils 1.0 g wird aus 100 ccm absol. hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid umkristallisiert, 2mal mit 10 ccm absol. tiefsiedendem Petroläther gewaschen und 48 Stdn. bei 25° i. Vak. getrocknet.

29: Zur Lösung von 0.01 Mol *p*-Nitro-benzylcyanid in 250 ccm absol. Äther gibt man 0.01 Mol 1.3-Bis-diäthylamino-3-äthoxy-propen-(1) (**15**), erhitzt 10 Stdn. unter Rückfluß, destilliert den Äther im Rotationsverdampfer ab, läßt den Rückstand 24 Stdn. im Kühlschrank stehen, wäscht die dunklen Kristalle mit tiefsiedendem Petroläther (Ausb. 2.2 g, 78%, Schmp. 145–150°) und kristallisiert 100 mg davon aus 200 ccm hochsiedendem Petroläther um. Beim Abkühlen fallen 60 mg (47%) Kristalle aus, die i. Hochvak. bei 140°/5·10⁻⁴ Torr sublimiert werden.

C) Umsetzungen mit primären aromatischen Aminen (Tab. 3)

31: Zur Lösung von 0.02 Mol 2-Amino-pyridin in 30 ccm absol. Äther gibt man die Lösung von 0.02 Mol **12, 30, 1** oder **2** in 30 ccm absol. Äther, erhitzt 10 Stdn. unter Rückfluß, läßt 12 Stdn. bei -20° stehen, wäscht die ausgefallenen Kristalle 2mal mit 10 ccm absol. Äther und kristallisiert jeweils 1.0 g aus 40 ccm absol. hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid um.

32: Zur Lösung von 0.02 Mol *p*-Anisidin in 50 ccm absol. hochsiedendem Petroläther läßt man langsam die Lösung von 0.02 Mol **12, 30, 1** oder **2** in 25 ccm absol. hochsiedendem Petroläther tropfen, erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, läßt das gebildete Öl 24 Stdn. bei -20° stehen und kristallisiert jeweils 1.0 g der gebildeten Kristalle aus 100 ccm hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid um.

33: Zur heißen Lösung von 0.02 Mol *p*-Amino-benzonitril in 75 ccm absol. Benzol läßt man eine Lösung von 0.02 Mol **12, 30, 1** oder **2** in 25 ccm absol. Benzol tropfen, erhitzt 5 Stdn. unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bis auf 25 ccm ab, gibt 100 ccm absol. tiefsiedenden Petroläther zu, läßt über Nacht bei 0° stehen, wäscht die gelben Kristalle mit tiefsiedendem Petroläther, kristallisiert 1.0 g aus 100 ccm hochsiedendem Petroläther um und trocknet i. Vak.

34: Zur Lösung von 0.01 Mol *p*-Amino-benzonitril in 80 ccm Äther gibt man 0.01 Mol **15**, läßt 36 Stdn. bei -20° stehen, wäscht die gebildeten Kristalle 2mal mit 10 ccm eiskaltem Äther, trocknet i. Vak. und kristallisiert 1.0 g des Rohproduktes aus 75 ccm hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid um.

35: Zur heißen Lösung von 0.02 Mol *p*-Nitrilanilin in 50 ccm absol. Äther läßt man eine Lösung von 0.02 Mol **12, 30, 1** bzw. **2** in 30 ccm absol. Äther tropfen, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, engt im Rotationsverdampfer bis auf 25 ccm ein, gibt 100 ccm absol. tiefsiedenden

Petroläther zu, läßt über Nacht stehen, wäscht die ausgefallenen Kristalle mit Petroläther, trocknet i. Vak. und kristallisiert jeweils 1.0 g aus 100 ccm Petroläther/Aceton (1 : 1) in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid um.

36: Analog 34 aus 0.01 Mol *p*-Nitranilin in 80 ccm Äther und 0.01 Mol 16 sowie Umkristallisieren von 0.5 g aus 50 ccm absol. hochsiedendem Petroläther in Gegenwart von basischem Aluminiumoxid.

38: Zur Lösung von 0.01 Mol *p*-Nitranilin in 50 ccm absol. Benzol gibt man 0.01 Mol 1.3.3-Triäthoxy-propen-(1) (37), erhitzt 12 Stdn. unter Rückfluß, läßt 12 Stdn. bei -20° stehen, wäscht die Kristalle mit Petroläther, kristallisiert aus Acetonitril um und sublimiert bei $190^{\circ}/10^{-4}$ Torr.

39: Analog 38 aus *p*-Amino-benzonitril und 37 nach Umkristallisieren aus Acetonitril und Sublimieren bei $200^{\circ}/10^{-4}$ Torr.

40: Analog 38 aus *p*-Anisidin und 37 nach Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther.

D) Umsetzungen mit Phenolen

Allgemeines: In eine unter Rückfluß siedende Lösung von 0.04 Mol des entsprechenden Phenols in 50 ccm absol. Äther läßt man langsam eine Lösung von 0.02 Mol 1.3-Bis-dimethylamino-3-methoxy-propen-(1) (1) bzw. 1.3.3-Tris-dimethylamino-propen-(1) (2) in 30 ccm absol. Äther tropfen und erhitzt weitere 4 Stdn. unter Rückfluß. Gleichzeitig leitet man einen trockenen Stickstoffstrom durch die Apparatur und durch eine mit 25 ccm 1 *n* HCl beschickte Vorlage, um das während der Reaktion entstehende Dimethylamin überzutreiben. Dieses wird bestimmt durch Titrieren der überschüssigen Salzsäure mit 1 *n* KOH gegen Methylrot.

Bei den Umsetzungen mit 1 wird kein Dimethylamin nachgewiesen. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die Ansätze noch einige Zeit stehen und bringt durch Anreiben mit einem Glasstab das ausgefallene Öl zur Kristallisation. Die Kristalle werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Umsetzungen mit *p*-Nitro-phenol

a) Aus 0.04 Mol *p*-Nitro-phenol und 0.02 Mol 1 in 80 ccm absol. Äther erhält man 7.2 g (88%) Kristalle von 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-[*p*-nitro-phenolat]-*p*-nitro-phenol (41), Schmp. 66° .

b) Aus 0.04 Mol *p*-Nitro-phenol und 0.02 Mol 2 in 80 ccm absol. Äther erhält man 7.4 g (91%) Kristalle von 41, Schmp. 64° , außerdem 0.018 Mol (90%) Dimethylamin.

Jeweils 1.0 g Rohprodukt (nach a) oder b)) wird aus 50 ccm absol. Äthylacetat unter Zusatz von basischem Aluminiumoxid umkristallisiert. Nach 12stdg. Stehenlassen bei -20° werden die Kristalle 3 mal mit 10 ccm absol. Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.4 g hellgelbe Kristalle, Schmp. 67° .

$C_{19}H_{24}N_4O_6$ (404.4) Ber. C 56.43 H 5.98 N 13.86 Gef. C 56.28 H 5.70 N 13.42

c) 0.02 g-Atom Kalium, 0.04 Mol *p*-Nitro-phenol und 100 ccm absol. Benzol werden 12 Stdn. unter Rückfluß bis zur vollständigen Lösung des Kaliums erhitzt. Nach Zugabe von 0.02 Mol 3 wird weitere 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, von dem hierbei entstehenden dunklen Öl wird das Lösungsmittel dekantiert und der Rückstand mit 100 ccm absol. Äthanol versetzt. Nach Abfiltrieren von 2.8 g (100%) Kaliumperchlorat wird der Alkohol im Rotationsverdampfer abdestilliert und das zurückbleibende Öl angerieben. Ausb. 6.5 g (80%) Rohprodukt 41, Schmp. $58-60^{\circ}$, Misch-Schmp. mit den unter a) und b) erhaltenen Produkten 62° .

Umsetzung mit Pikrinsäure: Aus 0.01 Mol 2 in 30 ccm absol. Äther und 1.15 g Pikrinsäure in 150 ccm absol. Äther erhält man 1.77 g (100%) 1-Dimethylamino-3-dimethylimonio-propen-(1)-pikrat (42), Schmp. 140° (Lit.²³⁾: $141.5-142^{\circ}$), außerdem 4.7 mMol (94%) Dimethylamin.

²³⁾ Z. Arnold und F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 452 (1958). [306/69]