

Horst Böhme und Willi Stammlberger

Über α -halogenierte Amine, XXXVI¹⁾

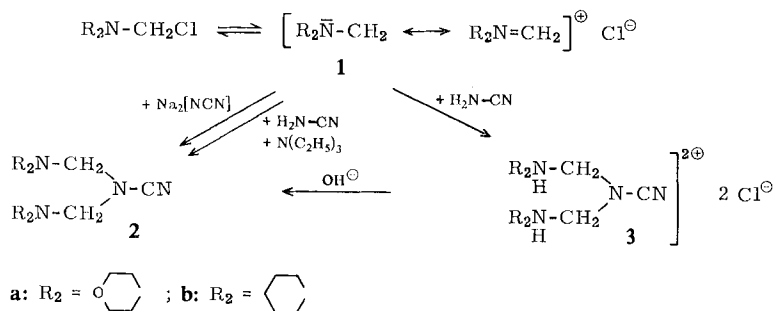
Notiz über Bis-dialkylaminomethyl-cyanamide

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. Juli 1971)

Versuche, Cyanamid durch eine *Mannich*-Reaktion zu aminomethylieren, schlugen fehl. Erhitzt man jedoch Dinatrium-cyanamid in Tetrahydrofuran, Äther oder Acetonitril mit 2 Mol α -halogeniertem Amin **1**, so sind Bis-dialkylaminomethyl-cyanamide **2** zu isolieren. Das Morpholinderivat **2a** bildet farblose Kristalle, deren scharfe Bande im IR-Spektrum (KBr) bei 2197/cm gegen eine ebenfalls denkbare Carbodiimidstruktur spricht. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) erkennt man im richtigen Flächenverhältnis neben den Multipletts für die Morpholinprotonen bei τ 6.29 und 7.37 ein Singulett bei τ 6.12 für die Protonen der beiden Methylengruppen; verwendet man Trifluoressigsäure als Lösungsmittel, so erleidet **2a** eine Aminalspaltung, und man beobachtet das Spektrum des Carbiminium-Ions **1a**, in welchem die beiden Methylenprotonen als Singulett bei τ 1.84 absorbieren und die Signale der acht Morpholinprotonen zu einem breiten Signal bei τ 5.7 zusammenrücken.

In besserer Ausbeute erhält man die Bis-dialkylaminomethyl-cyanamide **2a** und **2b**, wenn sorgfältig getrocknetes, in Tetrahydrofuran gelöstes Cyanamid zu α -halogeniertem Amin und Triäthylamin in doppeltmolarer Menge gegeben und die Suspension einige Zeit gerührt wird, wobei auf sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß zu achten ist. Führt man die Umsetzung ohne die Hilfsbase durch, so erhält man die Bis-hydrochloride **3**, die ähnlich den bis-tertiären Salzen sonstiger Aminale²⁾ sehr empfindlich und im reinen Zustand nur schwer zu isolieren sind; es gelingt aber durch Zugabe von Natronlauge daraus die Basen **2** in Freiheit zu setzen.



¹⁾ XXXV. Mitteil.: H. Böhme, G. Auterhoff und W. Höver, Chem. Ber. 104, 3350 (1971), vorstehend.

²⁾ H. Böhme, M. Dähne, W. Lehnert und E. Ritter, Liebigs Ann. Chem. 723, 34 (1969).

Beschreibung der Versuche

Bis-morpholinomethyl-cyanamid (2a)

1. 0.86 g *Dinatrium-cyanamid* und 2.7 g *N-Chlormethyl-morpholin (1a)*³⁾ wurden in 100 ccm absol. Äther, Tetrahydrofuran oder Acetonitril 10 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Ungelösten abfiltriert und eingeengt, wobei 0.4 g (17%) Kristalle vom Zers.-P. 130° (aus Tetrahydrofuran) ausfielen, die gegen Säure sehr empfindlich, unter Feuchtigkeitsausschluß aber beständig waren.

$C_{11}H_{20}N_4O_2$ (240.3) Ber. C 54.98 H 8.39 N 23.32 Gef. C 54.45 H 8.25 N 23.59

2. Zur Suspension von 5.4 g **1a** in einer Lösung von 4.0 g *Triäthylamin* in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man langsam unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 0.84 g sorgfältig getrocknetes *Cyanamid* in 80 ccm Tetrahydrofuran. Nach kurzer Zeit entstand eine fast klare Lösung, aus der bei weiterem Rühren Triäthylammoniumchlorid ausfiel. Man beließ noch 30 Min. im Eisbad, engte anschließend vorsichtig ein und trocknete die ausgefallenen Kristalle von **2a** über P_2O_5 . Ausb. 3.0 g (62%), Zers.-P. 130° (aus Tetrahydrofuran).

Analog **2a** wurde ausgehend von *N-Chlormethyl-piperidin*³⁾ auf dem 2. Wege auch *Bis-piperidinomethyl-cyanamid (2b)* dargestellt. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 82–85° (aus Tetrahydrofuran), Ausb. 53%.

$C_{13}H_{24}N_4$ (236.4) Ber. C 66.06 H 10.24 N 23.70 Gef. C 66.09 H 10.34 N 23.48

³⁾ H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **93**, 1305 (1960).