

Hellmut Bredereck, Willi Kantlehner und Dieter Schweizer¹⁾

Orthoamide, XIX²⁾

Darstellung und Reaktionen substituierter Amidacetale

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 8. Juni 1971)

Carbonsäureamide (**1**) werden mit Triäthylxonium-tetrafluorborat zu den entsprechenden Carbonium-tetrafluorboraten (**2**) alkyliert, die sich mit Natriumäthylat bei 0° in der Regel zu den Amidacetalen (**3**) umsetzen lassen. Aus **3** und nukleophilen Substanzen entstehen bei 80° unter Äthanolabspaltung die entsprechenden Aminomethylen-Verbindungen.

Orthoamides, XIX²⁾

Synthesis and Reactions of Substituted Amide Acetals

Carboxamides (**1**) are alkylated by triethylxoniumtetrafluoroborate to give the corresponding carbonium tetrafluoroborates (**2**). As a rule, **2** reacting with sodium ethylate at 0° affords the amide acetals (**3**). The reaction of **3** with nucleophiles at 80° results in the elimination of ethanol and formation of the aminomethylene compounds.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Orthoamide beschäftigten wir uns jetzt mit Amidacetalen, die am Formylkohlenstoff substituiert sind. Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch die übliche Methode der Alkylierung der Säureamide **1** und Umsetzung der Addukte **2** mit Natriumalkoholat³⁻⁷⁾. Als Alkylierungsmittel verwendeten wir nicht das häufig von uns benutzte Dimethylsulfat, das nur in einer Gleichgewichtsreaktion mit dem Säureamid reagiert⁴⁾, sondern das von Meerwein und Mitarbb.^{8,9)} eingesetzte Triäthylxonium-tetrafluorborat, das ein höheres Alkylierungspotential als Dimethylsulfat besitzt. Außerdem erfolgt bei der Alkylierung mit Triäthylxonium-tetrafluorboraten eine irreversible Abspaltung von Äther.

¹⁾ D. Schweizer, Dissertation Univ. Stuttgart 1970.

²⁾ XVIII. Mitteil.: H. Bredereck, G. Simchen und B. Funke, Chem. Ber. **104**, 2709 (1971).

³⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

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

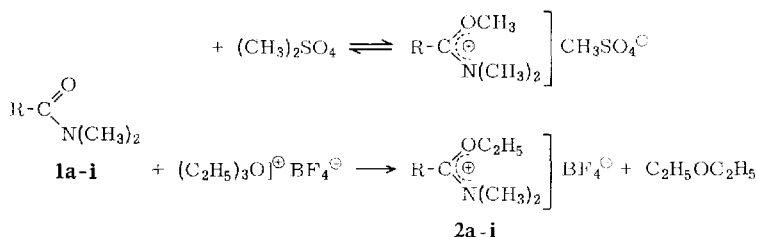
⁵⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und H. P. Beyerlin, Chem. Ber. **97**, 3076 (1964).

⁶⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und D. Zeyfang, Angew. Chem. **77**, 219 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 242 (1965).

⁷⁾ H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdats, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann und P. Grieshaber, Chem. Ber. **101**, 41 (1968).

⁸⁾ H. Meerwein, P. Porner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 2060 (1956).

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

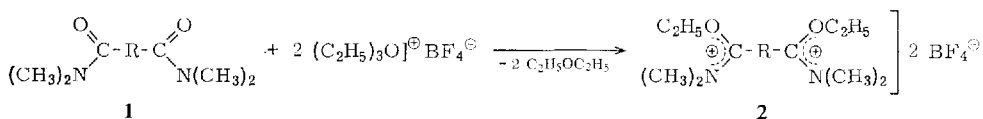



	R		R
1, 2a	(CH ₃) ₃ C	1, 2f	C ₂ H ₅ O-CO
b	NC-CH ₂	g	<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ H ₄
c	(C ₂ H ₅ O) ₂ CH	h	C ₂ H ₅ O
d	HCl ₂ C	i	NC
e	(CH ₃) ₂ N-CO		

Die so dargestellten Carbonium-tetrafluorborate **2** (Tab. 1) fielen als ölige, sirupöse oder auch kristalline Substanzen an, die größtenteils feuchtigkeitsempfindlich sind.

Die Alkylierung der eingesetzten Säureamide wird durch sterische Effekte kaum beeinflusst; dies zeigt z. B. die glatt verlaufende Alkylierung des Trimethyllessigsäure-dimethylamids (**1a**) zum *N,N*-Dimethyl-trimethylacetimidiumsäure-äthylester-tetrafluorborat (**2a**). Erst wenn das α -Kohlenstoffatom Substituenten mit stark negativem Effekt und zusätzlich hohem sterischem Einfluß trägt, reicht das Alkylierungspotential des Triäthylloxonium-tetrafluorborats nicht mehr aus; so gelang es nicht, Trichloroessigsäure-dimethylamid zu alkylieren. Auch das Diäthylcarbamidsäurechlorid ließ sich nicht alkylieren. Der Grund dürfte darin liegen, daß die Verbindung mehr Säurechlorid- als Säureamid-Charakter besitzt.

Eine zweifache Alkylierung von Dicarbonsäureamiden gelang nur bei ausreichender Entfernung beider Carbonamidgruppen, bei Oxalsäure-bis-dimethylamid (**1e**) erfolgte nur einfache Alkylierung. Zu ähnlichen Ergebnissen sind wir auch bei der Alkylierung von Säureamid-Phosphoroxchlorid-Addukten¹⁰ und Säureamid-Dimethylsulfat-Addukten^{4,11} gelangt.



	R
1, 2k	
l	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$
m	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$

¹⁰ H. Bredereck und K. Bredereck, Chem. Ber. **94**, 2278 (1961).

¹¹ G. Grahe, Dissertation Univ. Stuttgart 1966.

Tab. 1. Dargestellte Carbonium-tetrafluorborate 2 aus Säureamiden 1 und Triäthylloxonium-tetrafluorborat

Mol	-dimethylamid	Methylenchlorid	-tetrafluorborat 2	% Ausb.	n_D^{20}	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
0.473	Trimethyl-essigsäure- (1a)	absol. Methylenchlorid	<i>N,N</i> -Dimethyl-irrimethylacetimidiumsäure- äthylester- (zerfließl. Kristalle)	97	—	79° (Zers.)	$C_9H_{20}NO_2BF_4$ (245.1)	Ber. 44.12 8.22 5.71 Gef. 44.20 8.36 5.99
0.175	Cyansäure- (1b)	60	<i>N,N</i> -Dimethyl-cyanoacetimidiumsäure- äthylester- (Sirup)	100	1.4127	—	$C_7H_{13}N_2O_2BF_4$ (228.0)	Ber. 36.87 5.75 12.29 Gef. 35.53 6.06 11.60
0.342	Dihydroxyessigsäure (1c)	—	<i>N,N</i> -Dimethyl-diäthoxyacetimidiumsäure- äthylester- (Sirup)	100	—	—	$C_{10}H_{22}NO_3BF_4$ (291.1)	Ber. 41.26 7.62 4.81 Gef. 40.61 7.61 5.50
0.490	Dichloroessigsäure- (1d)	—	<i>N,N</i> -Dimethyl-dichloroacetimidiumsäure- äthylester- (zerfließl. Kristalle)	100	—	—	$C_8H_{12}Cl_2NO_2BF_4$ (271.8)	Ber. 26.50 4.45 5.15 Gef. 26.52 4.33 4.92
0.430	Oxalsäure-bis- (1e)	50	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-oxalmono- imidiumsäure-äthylester-amid- (2e)	95	—	73° (Zers.)	$C_8H_{17}N_4O_2BF_4$ (260.0)	Ber. 36.95 6.59 10.78 Gef. 37.07 6.77 10.63
0.904	Oxalsäure- äthylester- (1f)	—	<i>N,N</i> -Dimethyl-oxalmonimidiumsäure- diäthylester- (Sirup)	98	1.4142	—	$C_8H_{16}NO_3BF_4$ (261.0)	Ber. 36.81 6.18 5.37 Gef. 36.56 6.25 5.46
0.082	<i>p</i> -Nitro-benzoesäure- (1g)	—	<i>p</i> -Nitro- <i>N,N</i> -dimethyl-benzimidiumsäure- äthylester- (2g)	100	—	96°	$C_{11}H_{12}N_2O_3BF_4$ (309.9)	Ber. 42.63 4.88 9.03 Gef. 42.61 5.21 9.25
2.0	Dimethylcarbamid- säure-äthylester (1h)	—	Dimethylcarbidiumsäure- diäthylester- (Sirup)	96	—	—	(2h) ⁹⁾	
0.368	Cyanameisensäure- (1i)	—	<i>N,N</i> -Dimethyl-cyanformimidiumsäure- äthylester- (2i)	68	—	108° (Zers.)	$C_9H_{11}N_2O_2BF_4$ (214.0)	Ber. 33.68 5.18 13.09 Gef. 33.27 5.51 12.71
0.076	Terephthal- säure-bis- (1k)	50	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-terephthal- diimidiumsäure-diäthylester-bis- (Sirup)	96	—	320° (Zers.)	$C_{16}H_{20}N_4O_2BF_5$ (482.0)	Ber. 42.51 5.80 6.19 Gef. 42.39 6.09 6.30
0.412	Malein- säure-bis- (1l)	200	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-malein- diimidiumsäure-diäthylester-bis- (hochviskose Flüssigkeit)	100	—	—	$C_{13}H_{15}N_4O_2BF_5$ (402.0)	Ber. 35.85 6.02 6.97 Gef. 34.51 6.24 5.97
0.250	Fumarsäure-bis- (1m)	100	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-fumardiimi- diiumsäure-diäthylester-bis- (hochviskose Flüssigkeit)	100	—	—	$C_{13}H_{15}N_4O_2BF_5$ (402.0)	Ber. 35.85 6.02 6.97 Gef. 34.04 6.54 5.69

Tab. 2. Umsetzung der Carbonium-tetrafluorborate 2 mit Natriumäthylat bei 0°

Carbonium-tetrafluorborat	Formel	Reaktionsprodukt Bezeichnung	% Ausb.	Schmp. Sdp./Toirr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
2a	1a	Trimethylsigesäure- dimethylamid	100	85°/18 Lit. ¹²⁾ : 185—186°/754		
2b	$\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 4	2-Dimethylamino-2-äthoxy- 1-cyan-äthylen	51	85°/0.01	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (140.2)	Ber.: 59.97 8.63 19.99 Gef.: 59.72 8.90 19.79
2c	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3c	1-Dimethylamino- 1.1.2.2-tetraäthoxy-äthan	76	71°/0.1	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{NO}_4$ (249.3)	Ber.: 57.80 10.92 5.62 Gef.: 57.82 10.74 5.64
2d	$\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \mathbf{1d}$	Dichloressigsäure- äthylester + Dichloressigsäure- dimethylamid	16.5 62	40—50°/12 Lit. ¹³⁾ : 158°/760 108°/12 Lit. ¹⁴⁾ : 104—108°/10		
2e	$\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \mathbf{1e}$ 3e	Dimethylamino-diäthoxy- dimethylcarbamoyl-methan + Oxalsäure-bis-dimethylamid	60 75	85°/0.03 76° Lit. ¹⁵⁾ : 80°	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ (218.3)	Ber.: 55.02 10.16 12.83 Gef.: 54.88 9.92 12.64
2f	$\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3f	Dimethylamino-diäthoxy- äthoxycarbonyl-methan	72	80°/0.05 (σ_{D} 1.42/78)	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ (219.3)	Ber.: 54.77 9.65 6.39 Gef.: 54.86 9.64 6.18
2g	$p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 3g	<i>p</i> -Nitro-benzoesäure- dimethylamid-diäthylacetal	53	85°/0.01	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4$ (268.3)	Ber.: 58.19 7.51 10.44 Gef.: 58.67 7.64 10.78

2i	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{NC}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">3i</p>	Cyanameisensäure-dimethyl- amid-diäthylacetal	56	68°/12	Ber. 55.79 9.36 16.27 Gef. 55.55 9.31 16.50
2k	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">3k</p>	Terephthalsäure-bis- [dimethylamidi-diäthylacetal]	68	95°	Ber. 65.18 9.85 7.60 Gef. 64.95 9.83 7.52
2l	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">3l</p>	Maleinsäure-bis-[dimethyl- amid-diäthylacetal]	38	66—67°	Ber. 60.34 10.76 8.80 Gef. 60.27 10.77 8.94
2m	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ <p style="text-align: center;">3m</p>	Fumarsäure-bis-[dimethyl- amid-diäthylacetal]	68	122°/0.05 65°	Ber. 60.34 10.76 8.80 Gef. 60.30 10.60 9.07

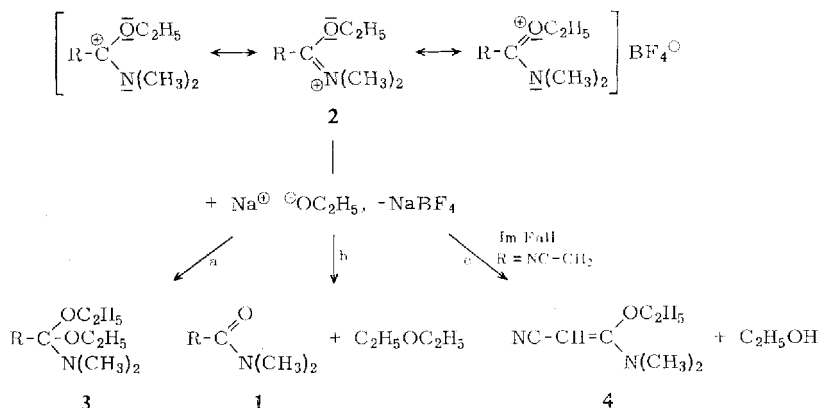
12) A. Franchimont und E. A. Klobbie, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **6**, 241 (1887).

13) A. D. Svenson und W. E. Weaver, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4060 (1958).

14) W. Perkin, J. chem. Soc. [London] **65**, 423 (1894).

15) A. Franchimont und E. A. Rouffae, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **13**, 341 (1894).

Zur Darstellung der Amidacetale haben wir die Carbonium-tetrafluorborate **2** mit Natriumäthylat in absolutem Äthanol bei 0° umgesetzt. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, sind nicht in allen Fällen die gewünschten Amidacetale **3** entstanden. Der Grund liegt im ambidenten Charakter der alkylierten Säureamide^{16,17}. Daraus ergeben sich die folgenden Reaktionsmöglichkeiten:



Nach a erfolgt in einer kinetisch gelenkten Reaktion einfache Ionenassoziation zum Amidacetal an der Stelle der geringsten Elektronendichte am C-Atom, die nur eine geringe Aktivierungsenergie erfordert und eine Gleichgewichtsreaktion darstellt^{7,9}.

Nach b führt der Angriff des Äthylat-Ions am positivierten O-Atom zur Entalkylierung⁷; hierbei wird die Mesomerieenergie des Säureamidsystems zurückgewonnen und die Bildungsenergie des Äthyläthers frei, es entstehen die thermodynamisch stabilen Produkte. Da hierzu eine größere Aktivierungsenergie erforderlich ist als bei a, ist diese Reaktion irreversibel. Demnach erfolgte bei den von uns angewandten tiefen Reaktionstemperaturen (0°) bevorzugt die kinetisch gesteuerte Reaktion nach a zum Amidacetal.

Bei energiereichen Carbonium-Ionen — z. B. infolge elektronisch destabilisierender Substituenten — ist der Energiegewinn bei der Amidacetalbildung groß und das Amidacetal leicht isolierbar. Dagegen macht sich bei stark mesomeriestabilisierten Carbonium-Ionen ein Gleichgewicht zwischen Amidacetal und Carbonium-Ion bemerkbar, und der irreversible Weg b wird bevorzugt. Schließlich sind auch noch sterische Substituenteneinflüsse für den Reaktionsablauf bestimmend. Sperrige Reste, wie z. B. die tert.-Butylgruppe in **2a** oder die Dichlormethylgruppe in **2d** können den Angriff des Äthylat-Ions am positivierten C-Atom verhindern, so daß es zur Reaktion an der Peripherie des Carbonium-Ions und somit zur Entalkylierung kommt.

Besitzt der Rest R ein α -ständiges Proton, so kann das Äthylat-Ion dieses abstrahieren unter Bildung des Keten-O,N-acetals, wie im Falle der Umsetzung des N,N-Dimethylcyanacetimidiumsäure-äthylester-tetrafluorborats (**2b**) zu 2-Dimethylamino-2-äthoxy-1-cyanäthylen (**4**) (Weg c).

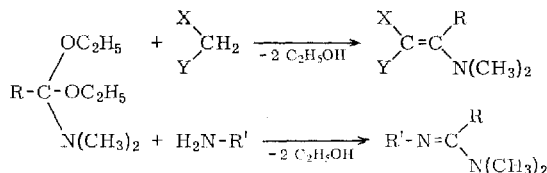
¹⁶ S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 548 (1964).

¹⁷ R. Gompper, *Angew. Chem.* **76**, 412 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 560 (1964).

Tab. 3. Umsetzungen von Amidacetalen 3 mit nukleophilen Substanzen bei 80°

Reaktionskomponenten Amid- acetal	Reakti- dauer (Std.)	Formel	Reaktionsprodukt Bezeichnung	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N
3c Nitromethan	4	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{=CH-NO}_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 5c	1-Nitro-2-dimethylamino-3,3-diäthoxy-propen-(1)	60	59°	C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₄ (218,2)	Ber. 49,53 8,31 12,84 Gef. 49,49 8,31 12,85
3e Nitromethan	1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{=CH-NO}_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 5e	3-Nitro-2-dimethylamino-acrylsäure-dimethylamid	96	158°	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₃ (187,2)	Ber. 44,91 7,00 22,45 Gef. 45,00 6,89 22,31
3f Nitromethan	5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{=CH-NO}_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 5f	3-Nitro-2-dimethylamino-acrylsäure-äthylester	37	98°	C ₇ H ₁₃ N ₂ O ₄ (188,2)	Ber. 44,68 6,43 14,88 Gef. 44,88 6,39 14,66
3k Nitromethan (in Benzol)	1	$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N-CH=C-C}_6\text{H}_4\text{-C=CH-NO}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{(CH}_3)_2\text{N} \qquad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 5k	1,4-Bis-[β-nitro-α-dimethylamino-vinyl]-benzol	60	293°	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₄ (306,3)	Ber. 54,89 5,92 18,29 Gef. 54,89 6,00 18,51
3m N,N-Dimethylhydrazin (in Benzol)	4	$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \text{H} \\ \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \\ \text{N} \qquad \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{=C=N-} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{=C=N-} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 6m	Fumarsäure-bis-tetra-methylamidrazon	47	78°	C ₁₂ H ₂₆ N ₆ (254,4)	Ber. 56,66 10,40 33,04 Gef. 56,42 10,20 32,92
3m Äthanolamin (in Benzol)	3/4	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-N} \qquad \text{H} \\ \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \\ \text{H}_3\text{C-O} \qquad \text{O-CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{=C=N-} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$ 7m	1,2-Bis-[Δ-oxazoliny]l-(2)-äthylen	96	190°	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂ (166,2)	Ber. 57,82 6,07 16,86 Gef. 57,15 5,91 16,62
3k Äthanolamin (in Benzol)	1	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-N} \qquad \text{N-CH}_2 \\ \qquad \\ \text{C} \qquad \text{C} \\ \qquad \\ \text{H}_2\text{C-O} \qquad \text{O-CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{=C=N-} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O-CH}_2 \end{array}$ 7k	1,4-Bis-[Δ-oxazoliny]l-(2)-benzol	92	242°	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ (216,2)	Ber. 66,65 5,59 12,96 Gef. 66,01 5,65 12,17

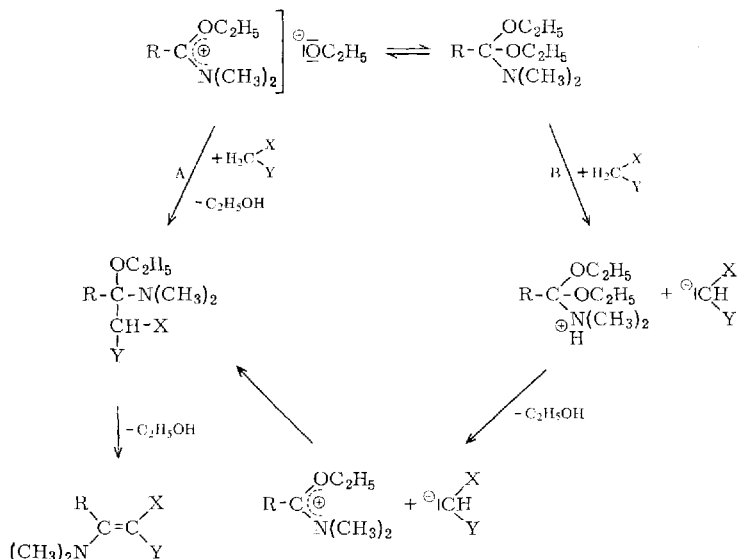
Amidacetale reagieren mit CH_2 -aktiven Verbindungen und primären Aminen vorzugsweise zu Aminomethylen-Verbindungen bzw. Formamidinen^{9,18,19}.



Wir setzten einige Amidacetale **3** mit Nitromethan, *N,N*-Dimethyl-hydrazin und Äthanolamin um. Die untersuchten Amidacetale zeigten ein gegenüber Dimethylformamid-diäthylacetal wesentlich trägeres Reaktionsverhalten (Tab. 3).

Zu einigen Umsetzungen sei folgendes bemerkt: Während bei der Umsetzung der Acetale des Malein- (**3i**) und Fumarsäure-dimethylamids (**3m**) mit Nitromethan nicht identifizierbare schwarze Öle erhalten wurden, führte die Reaktion von **3m** mit *N,N*-Dimethyl-hydrazin zu Fumarsäure-bis-tetramethylamidrazon (**6m**) und mit Äthanolamin zu 1.2-Bis- $[\Delta^2$ -oxazolanyl-(2)]-äthylen (**7m**). Entsprechend ergab das Acetal des Terephthalsäure-bis-dimethylamids (**3k**) mit Äthanolamin 1.4-Bis- $[\Delta^2$ -oxazolanyl-(2)]-benzol (**7k**) (s. Tab. 3).

Versuche, mit Äthylendiamin zu Imidazolinderivaten zu gelangen, schlugen ebenso fehl wie die mit Diäthanolamin, die zu einem Bicyclus hätten führen müssen.



Zur Deutung der Umsetzungen kann man entweder Dissoziation der Amidacetale^{9,19,20} (Weg A) oder primäre Protonierung^{19,21} (Weg B) annehmen.

¹⁸) H. Bredereck, F. Effenberger und H. Botsch, Chem. Ber. **97**, 3397 (1964).

¹⁹) H. Bredereck, F. Effenberger, K. A. Hirsch und D. Zeyfang, Chem. Ber. **103**, 222 (1970).

²⁰) G. Simchen, H. Hoffmann und H. Bredereck, Chem. Ber. **101**, 51 (1968).

²¹) R. De Wolfe, Organic Chemistry, Carboxylic Ortho Acid Derivatives, S. 490, Academic Press, New York und London 1969.

Bei destabilisierenden Substituenten wird sowohl die Dissoziation der Amidacetale erschwert, als auch ihre Protonierung, da ihre Basizität geringer ist als die des Dimethylformamid-diäthylacetals. Ein Vergleich der Ausbeuten an 2-Nitro-1-dimethylaminoacrylsäure-dimethylamid (**5e**) und -acrylsäure-äthylester (**5f**) bei der Umsetzung der Acetale **3e** und **3f** mit Nitromethan bestätigt unsere Annahme. Die α -ständige Äthoxycarbonylgruppe in **3f** wirkt destabilisierender als die Carbamoylgruppe in **3e**, was trotz fünffacher Reaktionsdauer eine Ausbeuteverminderung von 96 auf 37% zur Folge hat.

Beschreibung der Versuche

Alkylierung der Säureamide (s. Tab. 1)

Bei flüssigen Säureamiden wird das i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß von Ätherresten befreite *Triäthylloxonium-tetrafluoroborat* mit der berechneten Menge an *Säureamid 1* übergossen; feste Säureamide werden mit einer Lösung von *Triäthylloxonium-tetrafluoroborat* in absol. Methylenchlorid übergossen. Nach 24stdg. Stehenlassen unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemp. trennt man die entstandenen zwei Phasen im Scheidetrichter. Das *Carbonium-tetrafluoroborat 2* (obere Phase) wird i. Ölpumpenvak. von restlichem Äther und Methylenchlorid befreit.

Umsetzung der Carbonium-tetrafluoroborate 2 mit Natriumäthylat (s. Tab. 2)

Die *Carbonium-tetrafluoroborate* werden in absol. Methylenchlorid oder in absol. Acetonitril zu einer gerührten Lösung bzw. Suspension von *Natriumäthylat* in Äthanol oder Äther bei 0° getropft. Anschließend läßt man 6 Stdn. bei Raumtemp. stehen, saugt das Natriumtetrafluoroborat ab, wäscht es mit absol. Methylenchlorid, vereinigt beide Filtrate, destilliert i. Wasserstrahlvak. Dichlormethan und Äthanol ab (KOH-Trockenturm dazwischenschalten!) und reinigt den Rückstand durch Destillation oder Umkristallisieren.

Umsetzung von 2a: Aus 113.2 g (0.471 Mol) **2a** in 300 ccm absol. Methylenchlorid mit 11.5 g (0.5 g-Atom) *Natrium* in 350 ccm absol. *Äthanol* erhält man nach Destillieren 60.9 g (100%) **1a**.

2-Dimethylamino-2-äthoxy-1-cyan-äthylen (4): Aus 39.8 g (0.175 Mol) **2b** in 120 ccm absol. Methylenchlorid mit 4.5 g (0.195 g-Atom) *Natrium* in 100 ccm absol. *Äthanol* erhält man nach Destillieren 12.6 g **4**.

1-Dimethylamino-1.1.2.2-tetraäthoxy-äthan (3c): Aus 99.4 g (0.342 Mol) **2c** in 150 ccm absol. Methylenchlorid mit 8.3 g (0.360 g-Atom) *Natrium* in 250 ccm absol. *Äthanol* erhält man nach Destillieren 62.7 g **3c**.

Umsetzung von 2d: Aus 126.5 g (0.465 Mol) **2d** in 200 ccm absol. Methylenchlorid mit 11.2 g (0.480 g-Atom) *Natrium* in 400 ccm absol. *Äthanol* erhält man nach Destillieren 12.0 g *Dichloressigsäure-äthylester* und anschließend 48.0 g *Dichloressigsäure-dimethylamid (1d)*.

Dimethylamino-diäthoxy-dimethylcarbamoyl-methan (3e): Aus 105.6 g (0.410 Mol) **2e** in 150 ccm absol. Methylenchlorid mit 10.0 g (0.435 g-Atom) *Natrium* in 300 ccm absol. *Äthanol* erhält man nach Destillieren 56.6 g **3e**. Aus dem Destillationsrückstand erhält man 14.9 g **1e**.

Dimethylamino-diäthoxy-äthoxycarbonyl-methan (3f): Aus 232.0 g (0.880 Mol) **2f** in 250 ccm absol. Methylenchlorid mit 21.5 g (0.940 g-Atom) *Natrium* in 600 ccm absol. *Äthanol* erhält man nach Destillieren 141.6 g **3f**.

p-Nitro-benzoesäure-dimethylamid-diäthylacetal (**3g**): Aus 25.2 g (0.082 Mol) **2g** in 70 ccm absol. Methylenchlorid mit 2.3 g (0.1 g-Atom) Natrium in 100 ccm absol. Äthanol. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand in absol. Benzol aufgenommen, mit A-Kohle aufgekocht, es wird filtriert, das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand nochmals destilliert. Ausb. 17.0 g gelbliche Flüssigkeit: **3g**.

Cyanameisensäure-dimethylamid-diäthylacetal (**3i**): Eine Lösung von 43.0 g (0.200 Mol) **2i** in 200 ccm absol. Acetonitril läßt man zur Suspension von 13.6 g (0.202 Mol) äthanolfreiem Natriumäthanolat in 200 ccm absol. Äther bei -20° zutropfen, läßt über Nacht bei Raumtemp. stehen, saugt ab und destilliert das Filtrat i. Wasserstrahlvak. Die bei $50-80^{\circ}$ übergehende Fraktion wird über eine 50 cm hohe Spiegelkolonne rektifiziert. Ausb. 18.0 g stark nach Blausäure riechendes **3i**.

Terephthalsäure-bis-[dimethylamid-diäthylacetal] (**3k**): Aus 33.4 g (0.088 Mol) **2k** in 80 ccm absol. Methylenchlorid mit 4.25 g (0.185 g-Atom) Natrium in 100 ccm absol. Äthanol. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand in absol. Äther aufgenommen, mit A-Kohle behandelt, dann wird filtriert und aus dem Filtrat der Äther abdestilliert. Ausb. 22.0 g farblose Kristalle von **3k**.

Maleinsäure-bis-[dimethylamid-diäthylacetal] (**3l**): Aus 164.8 g (0.420 Mol) **2l** in 300 ccm absol. Methylenchlorid mit 20.6 g (0.90 g-Atom) Natrium in 600 ccm absol. Äthanol. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wird der Rückstand in wenig absol. Äthanol gelöst und das Amidacetal **3l** bei -10° ausgefroren. Ausb. 50.0 g.

Fumarsäure-bis-[dimethylamid-diäthylacetal] (**3m**): Aus 105.5 g (0.261 Mol) **2m** in 150 ccm absol. Methylenchlorid mit 13.0 g (0.565 g-Atom) Natrium in 300 ccm absol. Äthanol erhält man nach Destillation über einen Luftkühler 53.7 g gelbe Kristalle von **3m**.

Umsetzung der Amidacetale 3 mit nukleophilen Substanzen (s. Tab. 3)

Das Amidacetal und die nukleophile Verbindung (gegebenenfalls in absol. Benzol) werden unter Rühren auf 80° unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion werden Alkohol (und gegebenenfalls Benzol und Dimethylamin) abdestilliert und der Rückstand gereinigt.

1-Nitro-2-dimethylamino-3.3-diäthoxy-propen-(1) (**5c**): Aus 4.95 g (0.02 Mol) **3c** und 1.2 g (0.02 Mol) Nitromethan nach 4 stdg. Erhitzen und Auswaschen des rotbraunen Destillationsrückstandes mit tiefsiedendem Petroläther Ausb. 2.6 g rotbraune Kristalle.

3-Nitro-2-dimethylamino-acrylsäure-dimethylamid (**5e**): Aus 4.36 g (0.02 Mol) **3e** und 1.2 g (0.02 Mol) Nitromethan nach 1 stdg. Reaktion, Aufnehmen des rotbraunen Destillationsrückstandes in absol. Alkohol, Aufkochen mit A-Kohle, Abfiltrieren und Ausfällen bei -10° mit absol. Äther, Ausb. 3.6 g.

3-Nitro-2-dimethylamino-acrylsäure-äthylester (**5f**): Aus 4.4 g (0.02 Mol) **3f** und 1.2 g (0.02 Mol) Nitromethan nach 5 stdg. Reaktion und Auswaschen des braunen Destillationsrückstandes mit Äther, Ausb. 1.4 g farblose Kristalle.

1.4-Bis-[β -nitro- α -dimethylamino-vinyl]-benzol (**5k**): Aus 3.66 g (0.1 Mol) **3k** und 1.2 g (0.02 Mol) Nitromethan in 30 ccm absol. Benzol, nach 1 stdg. Reaktion, Aufnehmen des orangefarbenen Destillationsrückstandes mit Aceton, Aufkochen mit A-Kohle, Abfiltrieren und Abdestillieren des Acetons i. Vak. Ausb. 3.6 g rotorangefarbene Kristalle.

Fumarsäure-bis-tetramethylamidrazon (**6m**): 6.4 g (0.02 Mol) **3m** werden in 50 ccm absol. Benzol mit 2.4 g (0.04 Mol) *N,N*-Dimethyl-hydrazin 4 Stdn. auf 80° unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Nach Abdestillieren von Benzol und Äthanol werden die zurückbleibenden gelben Kristalle mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 2.4 g.

1.2-Bis-[Δ^2 -oxazoliny]-(2)]-äthylen (7m): 6.4 g (0.02 Mol) **3m** werden in 40 ccm absol. Benzol mit 2.44 g (0.04 Mol) *Äthanolamin* 45 Min. unter Rühren und Rückfluß auf 80° erhitzt, die hierbei ausfallenden farblosen Kristalle werden mit Äther gewaschen, Ausb. 3.2 g.

1.4-Bis-[Δ^2 -oxazoliny]-(2)]-benzol (7k): 3.66 g (0.01 Mol) **3k** in 40 ccm absol. Benzol werden mit 1.22 g (0.02 Mol) *Äthanolamin* 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß auf 80° erhitzt. Nach Abdestillieren von Benzol, Äthanol und Dimethylamin i. Wasserstrahlvak. wird der farblose Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g Kristalle.

[221/71]