

Orthoamide. LII [1]

Beiträge zur Synthese von Orthocarbonsäureamiden

Willi Kantlehner\*, Rüdiger Stieglitz und Michael Hauber

Stuttgart, Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität

Erwin Haug und Claudia Regele

Aalen, Fachbereich Chemie/Organische Chemie der Fachhochschule

Eingegangen am 04. Januar 2000

Herrn Professor Dr. Klaus Peseke zum 60. Geburtstag gewidmet

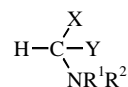
**Keywords:** Alkynes, C<sub>1</sub>- and C<sub>3</sub>-building blocks, Synthetic methods, Carboxylic orthoacid triamides, Iminium salts

Orthoamides. LII. Contributions to the Synthesis of Carboxylic Ortho Acid Amides

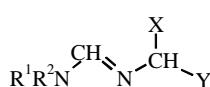
**Abstract.** The formamidinium salts **11a, c** as well as the nitrile **12** react with sodiumhydride/dimethylamine in the presence of trimethylborate to give the ortho formic acid amide **3a**. The orthoamides **6a** and **16** can be prepared from the iminium salts **15** and **14**, resp. by the same procedure. Treatment of the azavinylous formamidinium salt **15** with sodiumhydride and piperidine or morpholine in the presence of trimethylborate affords the orthoamides **6c** and **6d**, resp. By transamination of the azavinylous aminalester **5a** are accessible the orthoamides **6b–d**. The vinylous orthocarbonic acid derivative **17** can be obtained from the salt **14** and sodium alcoholates. The action of sodiumhydride, dimethylamine and trimethylborate on the iminium salt **18** produces a mixture of the orthocarbonic acid derivatives **7a, 8a, 9a**. When

the guanidinium salt **20** is treated with the same reagents the ortho-amides **3a** and **10a** are obtained. The reduction of the salt **20** with sodiumhydride in the presence of several activating reagents (*e.g.* tetrabutyl orthotitanate, aluminiumisopropylate, trimethylborate) affords the orthoamide **3a**. The reduction of the iminium salts **18** and **24** does not proceed clean, giving mixtures of various orthoformic acid derivatives. The form-amidine **25** can be prepared by reduction of the salt **15** with sodiumhydride/trimethylborate with good yields. By the action of the corresponding carbanions on the guanidinium salt **20** can be obtained the carboxylic acid orthoamides **26–33**. By the same procedure the orthoamides of alkyne carboxylic acids **36a–h, j–n** are accessible.

Orthoamid-Derivate der Ameisensäure wie z. B. Dialkylformamidacetale **1**, Bis(dialkylamino)alkoxymethane ("Aminalester") **2** und Tris(dialkylamino) methane **3** sind wertvolle Formylierungsmittel für CH<sub>2</sub>- und NH<sub>2</sub>-acide Verbindungen [2]. Azavinylloge **4, 5** von **1** und **2** sind ebenfalls bekannt [3]. Ferner wurden α,α,α-Tris(dimethylamino)toluol [4] – ein Orthoamid-Derivat der Benzoesäure- und einige Orthoamide von Alkincarbonsäuren hergestellt [1, 4, 5, 6].

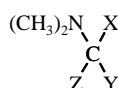


- 1:** X = Y = OR  
**2:** X = OR, Y = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>  
**3:** X = Y = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>



- 4:** X = Y = OR  
**5:** X = OR, Y = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>  
**6:** X = Y = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>

Auch entsprechende Orthokohlensäurederivate **7–10** sind beschrieben worden [7].



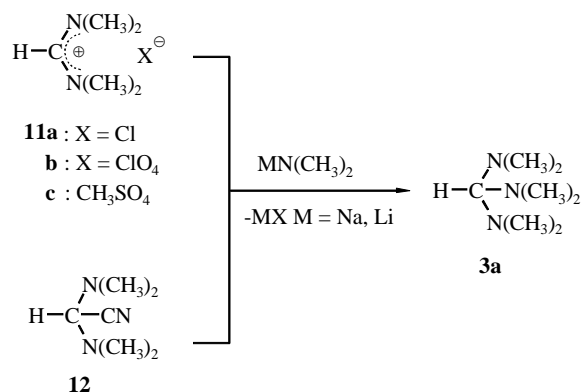
- 7:** X = Y = Z = OR  
**8:** X = Y = OR,  
 Z = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>  
**9:** X = OR,  
 Y = Z = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>  
**10:** X = Y =  
 Z = NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>  
**7a:** X = Y = Z = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**8a:** X = Y = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 Z = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**9a:** X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 Y = Z = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**10a:** X = Y =  
 Z = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

N-peralkylierte Orthoamide anderer Carbonsäuren scheinen nicht bekannt zu sein.

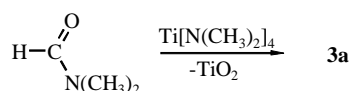
Obwohl Tris(dimethylamino)methan (**3a**) außerordentlich reaktionsfähig ist, wurde es im Vergleich zu den Orthoamid-Derivaten **1** und **2** nur relativ selten als Formylierungsreagenz eingesetzt, was vermutlich auf die schlechte Zugänglichkeit der Verbindung zurückzuführen ist. Die Umaminierung von Aminalestern **2** mit niedrigsiedenden Aminen ist zwar möglich, aber sehr zeitaufwendig, erfordert einen hohen Aminüberschuß und liefert nur mäßige Ausbeuten [2h].

Bei allen anderen bisher bekannten Synthesemethoden für **3a** werden direkt oder indirekt Alkalidialkylamide benötigt [2]. So entsteht **3a** bei der Umsetzung

der *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium-Salze **11a,b** [8, 9, 10] bzw. Bis(dimethylamino)acetonitril (**12**) [10, 11] mit Natrium- bzw. Lithiumdimethylamid in Ether bzw. Tetrahydrofuran.



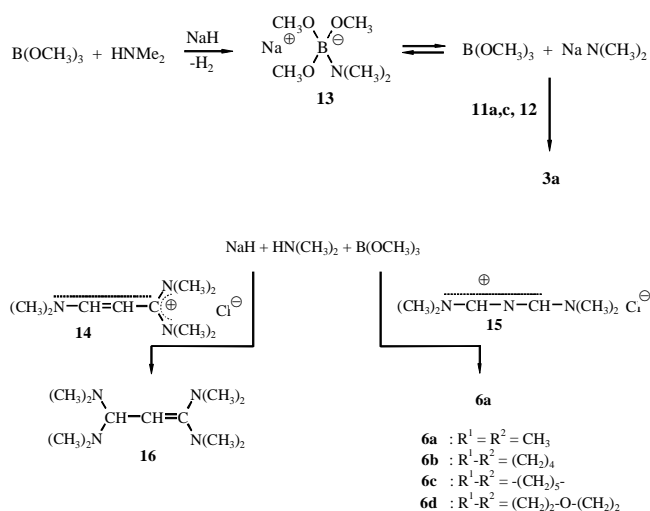
Bei einer von Weingarten eingeführten Methode wird *N,N*-Dimethylformamid mit Tetrakis(dimethylamino)-titan in **3a** übergeführt [12, 13].



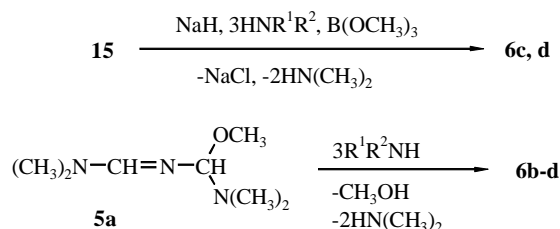
Die Synthese von **3a** wäre wesentlich einfacher, wenn es gelänge, Natriumdimethylamid *in situ* aus Natriumhydrid und Dimethylamin darzustellen und mit den Verbindungen **11a,c**, **12** abzufangen. Wie Kontrollversuche zeigten, reagiert ein Gemisch aus Natriumhydrid und Dimethylamin in THF nicht mit **11a** zu **3a**. Setzt man aber 0,2 Stoffmengenanteile (bezogen auf **11a,c** oder **12**) Trimethylborat zu, so erhält man bei der Umsetzung von **11a**, **11c** und **12** das Orthoamid **3a** mit 80-%iger Ausbeute. Vermutlich bildet Trimethylborat mit Dimethylamin in einer Gleichgewichtsreaktion ein Addukt, was zu einer Steigerung der Acidität der NH-Bindung führt, so daß jetzt mit Natriumhydrid das Entstehen von Salzen **13** denkbar ist. Die zur Bildung von **3a** notwendigen Amidionen können zusammen mit Borsäureester aus **13** in einer Gleichgewichtsreaktion entstehen.

Zur Adduktbildung mit dem Dimethylamin können wesentlich stärkere Lewisäuren als Borsäureester nicht verwendet werden, da diese mit **3a** zu Formamidiniumsalzen reagieren.

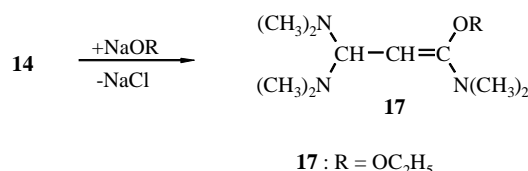
Wir haben dieses "Aminierungsverfahren" auch bei anderen Iminiumsalzen angewendet. Aus den Iminiumsalzen **14** und **15** erhält man so die vinylogenen Orthoamide **16** (farblose Flüssigkeit) und **6a** (farbloser Feststoff mit *F.* 58 °C) mit Ausbeuten von 90 bzw. 75%.



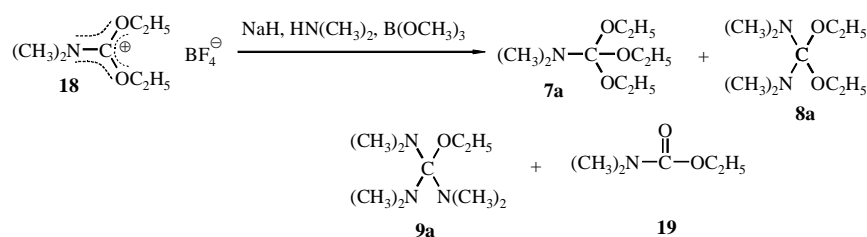
Setzt man Gemische aus Natriumhydrid, Trimethylborat und überschüssigem Piperidin bzw. Morpholin mit **15** um, so lassen sich die vinylogenen Orthoameisensäureamide **6c** bzw. **6d** isolieren. Offenbar findet nach der Amidaddition bereitwillig Umaminierung statt. Wir haben deshalb den azavinylogenen Aminalester **5a** mit überschüssigen sekundären Aminen (Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin) umgesetzt. Dabei erhielten wir die entsprechenden Orthoamide **6b–d** als farblose Feststoffe mit Ausbeuten zwischen 52 und 80%.



Ferner wurden aus dem Salz **14** und alkoholfreiem Natriummethanolat das zu **9** vinyloge Orthokohlensäure-Derivat **17** gewonnen.

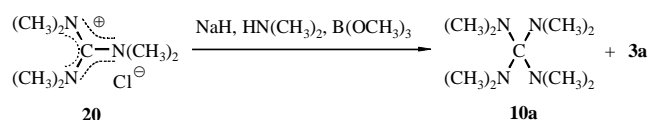


Bei der Umsetzung von Dimethylamino-diethoxycarbenium-tetrafluoroborat (**18**) mit dem System Natriumhydrid/Dimethylamin/Borsäuretrimethylester entsteht ein komplexes, destillativ nicht trennbares Gemisch. Wie ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigt, besteht es im wesentlichen aus dem Orthocarbaminsäureester **7a**,

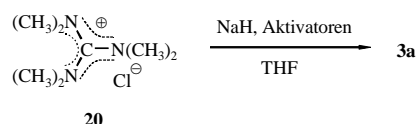


dem Harnstoffacetal **8a** sowie Tris(dimethylamino)ethoxymethan (**9a**) neben *N,N*-Dimethylcarbaminsäureethylester (**19**).

Die entsprechende Umsetzung mit *N,N,N',N'',N'''*-Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) liefert ein Gemisch aus dem Orthokohlensäure- und dem Orthoameisensäurederivat **10a** und **3a**, aus dem sich **10a** und **3a** mit Ausbeuten von 10 bzw. 50% gewinnen lassen. Vermutlich verläuft die Addition des Hydridions an das Guanidiniumion aus sterischen Gründen wesentlich schneller als die Anlagerung des Dimethylamidions.



In einer Kurzmitteilung haben wir über die zu **3a** führende Reduktion von *N,N,N',N'',N'''*-Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) mit Natrium-bis[2-methoxyethoxy]-dihydroaluminat berichtet [14]. Es wurde nun



untersucht, ob sich das Salz **20** auch mit Natriumhydrid in Gegenwart von "Aktivatoren" reduzieren läßt. Als solche wurden verwendet Tetrabutylorthotitanat, Natriumboratan, Natrium-bis[2-methoxyethoxy]dihydroaluminat, Aluminium-2-propanolat und Borsäuretrimethylester. Unterschiedliche Mengen der Verbindungen wurden zusammen mit Natriumhydrid und dem Salz **20** in absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur umgesetzt. In allen Fällen wurde das Orthoamid **3a** erhalten. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Als Aktivatoren sind Tetrabutylorthotitanat, Aluminium-2-propylat und Borsäuretrimethylester besonders geeignet, allerdings ist dem Borsäuretrimethylester der Vorzug zu geben, weil er infolge seines niedrigen Siedepunktes destillativ sehr leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt und erneut verwendet werden kann.

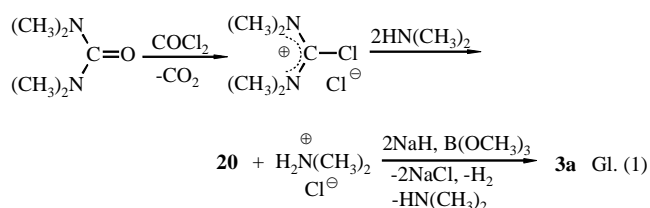
Der Versuch, **3a** in einer Eintopfsynthese, ausgehend von *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff, gemäß Gleichung (1) darzustellen, führt zu einem destillativ nicht trennbaren Gemisch, das im wesentlichen aus vier Hauptkomponenten besteht, die anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums und einer GC-MS-Analyse erkannt wurden.

Neben dem erwarteten **3a** entstehen in beträchtlichen Mengen Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**21**), Tris(dimethylamino)methoxyethylen (**22**) und Tetramethylharnstoff. Das Orthoamid **3a** kann aus den Salzurückständen nur vollständig abdestilliert werden, wenn höhere Sumpftemperaturen angewendet werden, die zur

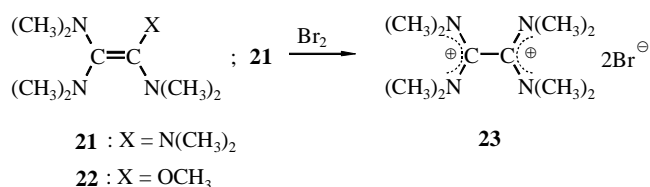
**Tab. 1** Tris(dimethylamino)methan (**3a**) durch Reduktion des Guanidiniumsalzes **20** in Gegenwart verschiedener Aktivatoren

Aktivator	Stoffmengenanteil <sup>a)</sup> (%)	Reaktionszeit (h) bei Raumtemp.	Ausbeute an <b>3a</b> (%)	physikalische Daten Kp. °C/12 Torr    n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	10	50	46	47–51    1,4320
	10	60	60	45–48    1,4330
	10	72	73	44–48    1,4325
NaBH <sub>4</sub>	5	22	30	47–50    1,4328
	5	64	47	45–49    1,4331
NaBH <sub>4</sub> /Ti(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	10/20	24	50	50–53    1,4320
Na[H <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	5	55	5	40–60    1,4309
	50	3	75	43–45    1,4352
Al[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	5	43	63	45–50    1,4331
	10	45	60	44–47    1,4328
	10	45	60	44–47    1,4328
B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5	26	70	42–46    1,4348
	5	50	70	42–45    1,4351
	10	30	80	40–42    1,4357

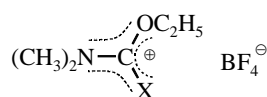
<sup>a)</sup> bezogen auf **20**



Bildung von **21** führen. Bekanntlich liefert die Thermolyse von **3a** das Olefin **21** [15]. Vermutlich bildet sich das Olefin **22** aus **21** und Borsäuretrimethylester. Das Vorhandensein des Olefins **21** im Reaktionsgemisch konnte durch Zugabe einer Bromlösung auch präparativ bestätigt werden; hierbei wurde das bereits beschriebene [16, 17] *N,N,N',N',N'',N''',N''',N''''*-Oktamethyl-oxamidinium-dibromid (**23**) erhalten.



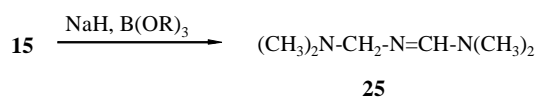
Die Reduktion der Iminiumsalze **18** und **24** mit Natriumhydrid/Borsäuretrimethylester verläuft uneinheitlich. Offenbar wird **18** durch das Hydridion im wesentlichen desalkyliert; man erhält nämlich nur Dimethylcarbaminsäureethylester neben geringen Mengen *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal, wogegen aus **24** ein destillativ nicht trennbares Gemisch aus Bis(dimethylamino)ethoxymethan ("Ethylaminalester") und *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal gebildet wird.



**18** : X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

**24** : X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

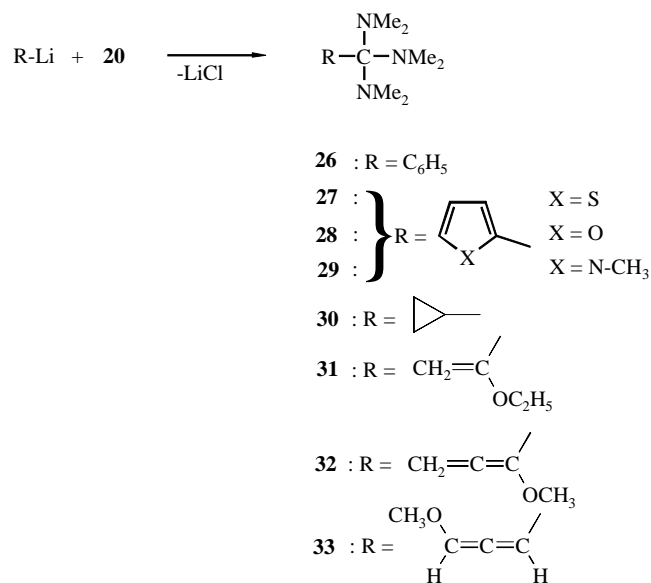
Mit Ausbeuten zwischen 5 und 10% entsteht das Formamidin **25** bei der Reduktion des Salzes **15** mit Natriumhydrid/Borsäuretrimethylester.



Durch Variation der Reaktionstemperatur (40 °C, 20 °C, 0 °C) und der Aktivormenge (10%, 20%, 100% bezogen auf **15**) konnten die Ausbeuten nicht wesentlich verbessert werden. Ersetzt man jedoch den Bor-

säuretrimethylester durch den Ethylester, so entsteht **25** aus **15** mit 80-proz. Ausbeute. Offenbar hat die Art der Alkoxygruppen des verwendeten Borsäureesters einen erheblichen Einfluß auf den Verlauf der Reduktion. Eingehendere Untersuchungen dazu stehen noch aus.

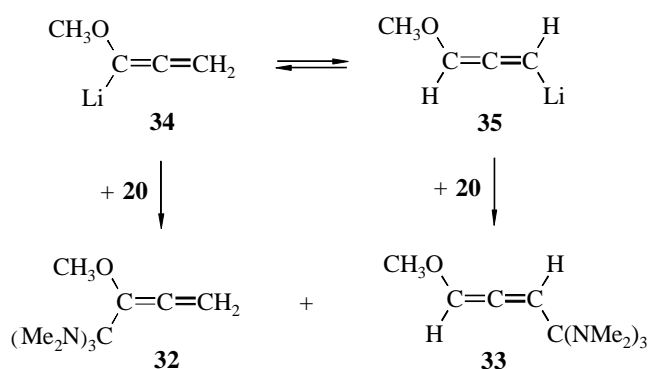
Hobbs und Weingarten [4] haben aus dem Orthokohlensäureamid **10a** und *N,N,N',N'*-Tetramethylchlorformamidinium-chlorid das Guanidiniumsalz **20** gewonnen, das bei der Umsetzung mit Phenyllithium in Ether das Orthobenzoesäureamid **26** mit 52%-iger Ausbeute liefert. Wir haben den Versuch mit käuflichem und frisch hergestelltem Phenyllithium wiederholt, dabei aber als Lösungsmittel Diethylether/Cyclohexan verwendet und die Aufarbeitungsmethode geändert. Bei beiden Versuchen wurde das Orthoamid **26** ebenfalls mit 52% Ausbeute erhalten. Bemerkenswerterweise kann **26** auch in einer Eintopfsynthese aus Lithium, **20** und Brombenzol mit vergleichbarer Ausbeute hergestellt werden. Die Umsetzung von 2-Lithio-thiophen bzw. 2-Lithio-furan und 2-Lithio-*N*-methylpyrrol mit dem Salz **20** in Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyethan liefert mit guten Ausbeuten die Orthoamide **27**, **28** und **29**.



Cyclopropyllithium setzt sich mit dem Salz **20** in Ether mit mäßiger Ausbeute zum Orthoamid der Cyclopropancarbonsäure **30** um.

Ethylvinylether wird durch *n*-Butyllithium/Kalium-*tert*-butanolat bei -65 °C in  $\alpha$ -Position metalliert. Die dabei entstehende Kaliumverbindung kann durch Zusatz von Lithiumbromid in die entsprechende lithiumorganische Verbindung übergeführt werden [18]. Das so hergestellte 1-Ethoxy-1-vinylolithium reagiert mit dem Salz **20** zum Orthoamid **31**, das mit 29% Ausbeute isoliert wurde. Aufgrund der großen Salzmengen im Reaktionsgemisch ist die Aufarbeitung recht langwierig.

Einfacher erhält man **31**, wenn der Vinylether nach Schöllkopf [19] mit *tert*-Butyllithium metalliert und danach mit **20** umgesetzt wird (36% Ausb.). Methoxyallen, das durch Kalium-*tert*-butanolat katalysierte Isomerisierung von Methoxypropin zugänglich ist [20], wird durch *n*-Butyllithium in  $\alpha$ -Stellung zur Methoxygruppe metalliert [21]. Die so hergestellte Lithiumverbindung wurde mit dem Guanidiniumsalz **20** umgesetzt. Mit 69%-iger Ausbeute wurde bei der destillativen Aufarbeitung ein gelbliches Öl erhalten, dessen Elementaranalyse Werte lieferte, die mit denen im Einklang sind, die für das Orthoamid **32** zu erwarten waren. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts zeigte jedoch, daß ein Gemisch zweier Orthoamide, vermutlich **32** und **33** im Verhältnis 60:40 vorliegt. Wir nehmen an, daß sich unter den angewendeten Reaktionsbedingungen (4 d, Raumtemperatur) ein Gleichgewicht zwischen den Organolithiumverbindungen **34** und **35** einstellt, die dann mit **20** zu den Orthoamiden **32** bzw. **33** reagieren.



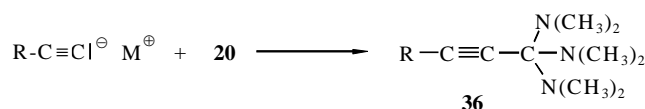
Von Weingarten wurde aus Tetrakis(dimethylamino)methan (**10a**) und Phenylacetylen das Orthoamid der Phenylpropionsäure **36 l** gewonnen [5]. Wir haben **36 l** sowie einige andere Orthoamide von Alkincarbonsäuren einschließlich der Bis-orthoamide der Acetylen-dicarbonsäure aus Alkaliacetylen und *N,N,N',N'*-peralkylierten Guanidiniumsalzen hergestellt z.B. **36a,i** [6, 22]. Um herauszufinden, welche anderen funktionellen Gruppen zusammen mit der Acetyldeinheit auf **20** übertragen werden können, haben wir versucht, weitere Orthoamide von Alkincarbonsäuren zu gewinnen.

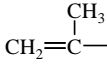

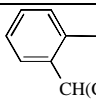
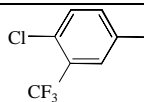
Aus 2-Isopropylphenyl-acetylen, Natriumhydrid und **20** konnte **36m** mit 58%-iger Ausbeute erhalten werden. Das Orthoamid **36n** wurde nur als Rohprodukt mit ca. 12%-iger Ausbeute isoliert, da bei der Destillation teilweise Zersetzung eintrat.

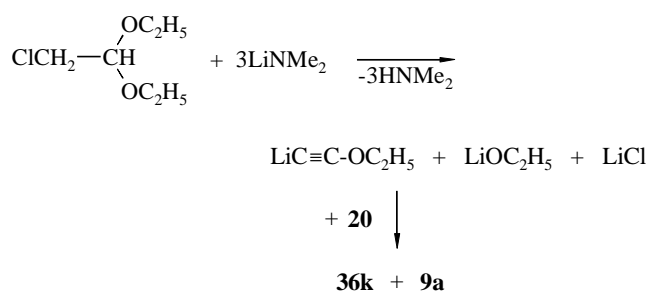
Die Metallierung von Propin und But-1-in verläuft in THF mit Natriumhydrid außerordentlich langsam. Wir haben die Alkine daher mit Butyllithium metalliert und dann mit dem Salz **20** in guten Ausbeuten zu den Orthoamiden **36b,c** umgesetzt. Alkinole sind auf einfache Weise zu konjugierten "Enin-Kohlenwasserstoffen" dehydratisierbar [23]. So hergestellte Enine (2-Methyl-but-1-en-3-in, 1-Ethynylcyclohexen) lieferten bei der Umsetzung mit Natriumhydrid und dem Guanidiniumsalz **20** die Orthoamide **36d,e** mit Ausbeuten von 81 bzw. 76%. Das Orthoamid **36d** ist eine farblose Flüssigkeit, bei **36e** handelt es sich um ein gelbliches Öl, das beim Abkühlen langsam erstarrt ( $F$  41–42 °C).

3-Dimethylaminoprop-1-in, Propionaldehyd-diethylacetal und 3,3-Bis(dimethylamino)prop-1-in [24] sowie Trimethylsilylacetylen konnten unter vergleichbaren Bedingungen mit Ausbeuten zwischen 48 und 94% in die Orthoamide **36f,g,h,j** überführt werden. Wird Trimethylsilylacetylen mit Butyllithium metalliert und in THF mit **20** zur Reaktion gebracht, so erhält man **36j** ebenfalls mit 95%-iger Ausbeute. Ähnlich wie bei dem Orthoamid **36a**, das bei der Thermolyse unter Abspaltung von Acetylen in das Bis-orthoamid **36i** übergeht [6], entsteht beim Erhitzen auf über 150 °C aus dem Orthoamid **36j** die Verbindung **36i**. Die entsprechende Reaktion ist auch vom 3,3,3-Tris(pyrrolidino)-prop-1-in bekannt [22].

In einer neueren Arbeit [25] wird die Darstellung des Lithio-ethoxyacetylen aus Chloracetaldehyd-diethylacetal und Lithium-dimethylamid beschrieben:



36	a	b	c	d	e	f	g
R	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-CH <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> CH
36	h	i	j	k	l	m	n
R	(Me <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> CH	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> C	Me <sub>3</sub> Si	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		



Setzt man das Salzgemisch mit dem Salz **20** um, so erhält man ein destillativ nicht trennbares Gemisch aus dem Orthokohlensäureamid-Derivat **9a** und dem Orthoamid **36k**, weil das Lithiumalkoholat mit dem Lithiumacetylid um das Guanidiniumsalz **20** konkurriert.

Das Orthoamid **36k** wird jedoch mit 78%-iger Ausbeute als farblose Flüssigkeit erhalten, wenn man reines Ethoxyacetylen [26] mit Natriumhydrid und dem Salz **20** umsetzt.

## Beschreibung der Versuche

### Tris(dimethylamino)methan (**3a**) durch Aminierung von *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium-salzen **11** bzw. Bis(dimethylamino)acetonitril (**12**) (Allgemeine Vorschrift)

Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wird in die angegebene Menge absol. THF ein Überschuß trockenes Dimethylamin eingeleitet. Dazu gibt man das Natriumhydrid und den Borsäuretrimethylester und rührt die Suspension ca. 10–20 min. bei Eis/Kochsalz-Kühlung. Der Rückflusskühler wird mit Hilfe eines Kryostaten auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe des Formamidiniumsalzes **11** bzw. des Nitrils **12** wird noch so lange unter Eiskühlung gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung weitgehend abgeklungen ist (ca. 1 h). Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man bei Raumtemperatur weitere 20 h, destilliert das THF im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) ab und fraktioniert das Produkt über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlpumpenvakuum.

#### *Tris(dimethylamino)methan (3a) aus N,N,N',N'-Tetramethylformamidiniumchlorid (11a)*

Aus 13,7 g (0,10 mol) **11a**, 13,5 g (0,30 mol) Dimethylamin, 5,3 g (0,11 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl) und 2,1 g (0,02 mol) Borsäuretrimethylester in 70 ml absol. THF erhält man nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift 14,3 g (84%) **3a** als klare Flüssigkeit mit *Kp.*  $35\text{--}39\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$  und  $n_D^{20} = 1,4359$ , Lit. [8]: *Kp.*  $40\text{--}43/12$ .

#### *Tris(dimethylamino)methan (3a) aus N,N,N',N'-Tetramethylformamidiniummethylsulfat (11c)*

Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift erhält man aus 53,1 g (0,25 mol) Formamidiniummethylsulfat **11c** [27], 14,4 g (0,30 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 33,8 g (0,75 mol) Dimethylamin, 5,2 g (0,05 mol) Borsäuretrimethylester in 140 ml absol. THF 28,0 g (77%) **3a** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.*  $40\text{--}46\text{ }^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$  und  $n_D^{20} = 1,4350$ .

#### *Tris(dimethylamino)methan (3a) aus Bis(dimethylamino)-acetonitril (12)*

Entsprechend der allgemeinen Herstellungsvorschrift erhält man aus 31,8 g (0,25 mol) **12** [28,29], 14,4 g (0,30 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 22,5 g (0,50 mol) Dimethylamin und 5,2 g (0,05 mol) Borsäuretrimethylester in 140 ml absol. THF 28,0 g (77%) **3a** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.*  $40\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$  und  $n_D^{20} = 1,4349$ .

#### *1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)prop-1-en (16)*

In eine Suspension aus 7,7 g (0,16 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 2,7 g (0,028 mol) Borsäuretrimethylester und 70 ml absol. THF leitet man bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  ca. 18 g (0,4 mol) trockenes Dimethylamin ein. Die Suspension wird 10–20 min. bei Eis/Kochsalz-Kühlung gerührt, wobei der Rückflusskühler mit Hilfe eines Kryostaten auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt wird. Nach Zugabe von 26,9 g (0,13 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-3-(dimethylamino)-acrylamidiniumchlorid (**14**) wird noch so lange unter Eiskühlung gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung weitgehend abgeklungen ist (1–2 h). Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man bei Raumtemperatur weitere 20 h, destilliert das THF im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) ab und destilliert das Produkt **16** über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Ölpumpenvakuum fraktionierend ab. Man erhält 26,5 g (90%) **16** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.*  $53\text{--}54\text{ }^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$  und  $n_D^{20} = 1,4808$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 2,16$  [s, 12H,  $-\text{CHN}(\text{CH}_3)_2$ ], 2,49 und 2,66 (je s, 12H,  $=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ), 3,21, 3,35 (AB-System,  $J = 10\text{ Hz}$ , je 1H,  $=\text{CH}-\text{CH}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}_4$  Ber.: C 61,63 H 12,23 N 26,14  
(214,35) Gef.: C 61,48 H 12,08 N 26,42.

#### *N,N-Dimethyl-N'[bis(dimethylamino)methyl]-formamidin (6a)*

Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  werden in 140 ml absol. THF ca. 30 g (0,67 mol) trockenes Dimethylamin eingeleitet. Dazu gibt man 14,4 g (0,30 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl) und 5,2 g (0,05 mol) Borsäuretrimethylester und rührt die Suspension 10–20 min. bei Eis/Kochsalz-Kühlung. Der Rückflusskühler wird mittels eines Kryostaten auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 40,7 g (0,25 mol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)-formamidiniumchlorid (**15**) [3a, 30] wird noch so lange unter Eiskühlung gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung weitgehend abgeklungen ist (1–2h). Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man bei Raumtemperatur weitere 20 h, destilliert das THF im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) und den Rückstand im Ölpumpenvakuum bei einer Ölbadtemperatur von ca.  $120\text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Feststoffbrücke ab. Es werden 32 g (75%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-[bis(dimethylamino)methyl]-formamidin (**6a**) als farblose Kristalle mit *Kp.*  $58\text{ }^\circ\text{C}/0,5\text{ Torr}$  und *F.*  $58\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 2,16$  (s, 12H,  $\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ), 2,86 (s, 6H,  $=\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3,25 (s, 1H,  $-\text{CH}$ ), 7,21 (s, 1H,  $=\text{CH}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4$  Ber.: C 55,77 H 11,70 N 32,52  
(172,3) Gef.: C 55,54 H 11,49 N 31,79.

#### *N-(Dipiperidinomethyl)-N',N'-pentamethylen-formamidin (6c) aus 15*

Zu 25,6 g (300 mmol) Piperidin in 150 ml absol. THF wer-

den 4,36 g (100 mmol) Natriumhydridsuspension (ca. 56% in Weißöl) und dann unter Eiskühlung 2,08 g (20,0 mmol) Borsäuretrimethylester und nach 15 min. 16,3 g (100 mmol) **15** [3a, 30] gegeben. Nach 20-stdg. Rühren werden die Salze abfiltriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausb. 18,5 g (63%) **6c** mit *F.* 107–109 °C.

*N*-(Dimorpholinomethyl)-*N'*,*N'*-(3-oxapentamethylen)-formamidin (**6d**) aus **15**

Zu 26,16 g (300 mmol) Morpholin in 150 ml absol. THF werden 4,36 g (100 mmol) Natriumhydridsuspension (ca. 55% in Weißöl) und dann unter Eiskühlung 2,08 g (20,0 mmol) Borsäuretrimethylester und nach 15 min. 16,3 g (100 mmol) **15** gegeben. Nach 20-stdg. Rühren werden die Salze abfiltriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum von den leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 18,0 g (60%) **6d** mit *F.* 149–151 °C.

**Azavinyloge Orthoamide 6b–6d durch Umaminierung des azavinylogenen Aminalesters 5a**

*N*-(Dipyrrolidinomethyl)-*N'*,*N'*-tetramethylen-formamidin (**6b**)

7,96 g (50,0 mmol) des Aminalesters **5a** [3d] werden mit 40 ml (ca. 480 mmol) Pyrrolidin 17 h unter Rückfluß erhitzt. Die flüssigen Komponenten werden bei 80 °C im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus absol. Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausb. 6,51 g (52%) **6b** farbloser Feststoff mit *F.* 95 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, TMS intern): δ/ppm = 1,58–1,98 (m, 12H, N–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>), 2,32–2,82 (m, 6H, N–CH<sub>2</sub>), 3,12–3,42 (m, 6H, N–CH<sub>2</sub>), 3,66 (s, 1H, CH–N), 7,58 (s, 1H, CH=N). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 249 (0,2, M<sup>+</sup>–1), 180 (100, M<sup>+</sup>–N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 153 (9, M–N=CH–N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>). – Summenformel C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub> Ber. für M-1: 249,3822 Gef. 249,2087 (MS).

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> Ber.: C 67,18 H 10,47 N 22,38  
(250,39) Gef.: C 66,21 H 10,40 N 22,02.

Die Verbindung **6b** ist ausserordentlich zersetzlich und lieferte nicht voll befriedigende Analysenwerte. MS-Analyse (EI, 20 eV: (M–1): Ber.: 249,3822 Gef.: 249,2079.

*N*-(Dipiperidinomethyl)-*N'*,*N'*-pentamethylen-formamidin (**6c**)

7,96 g (50,0 mmol) des Aminalesters **5a** [3d] werden unter Feuchtigkeitsausschluß zu 40 ml (ca. 400 mmol) Piperidin gegeben und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach werden die flüssigen Komponenten abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Ausb. 10,00 g (89%) **6c** farbloser hygroskopischer Feststoff mit *F.* 113 °C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, TMS intern): δ/ppm = 1,28–1,77 (m, 18H, –CH<sub>2</sub>), 3,15–3,50 (m, 13H, N–CH<sub>2</sub> und N–CH–N), 8,10 (bs, 1H, CH=N).

C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub> Ber.: C 69,81 H 11,03 N 19,16  
(292,47) Gef.: C 69,47 H 11,16 N 19,16.

*N*-(Dimorpholinomethyl)-*N'*,*N'*-(3-oxapentamethylen)-formamidin (**6d**)

7,96 g (50,0 mmol) des Aminalesters **5a** [3d] werden unter Rühren in 40 ml (ca. 460 mmol) trockenes Morpholin getropft. Danach wird erhitzt, wobei das entstandene Methanol weitgehend abdestilliert wird. Daraufhin wird noch 20 h unter Rückfluß erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 10,08 g (68%) **6d** farbloser Feststoff mit *F.* 151 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ/ppm = 2,46–2,60 (m, 6H, –CH<sub>2</sub>), 3,27–3,43 (m, 19H, –CH<sub>2</sub> und N–CH–N), 7,25 (s, 1H, CH=N).

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Ber.: C 56,35 H 8,78 N 18,78  
(298,39) Gef.: C 56,37 H 8,78 N 18,80.

1,1,3-Tris(dimethylamino)-3-ethoxy-prop-1-en (**17**)

18,8 g (0,628 mol) einer 80-proz. Natriumhydrid-Suspension in Paraffinöl werden in 150 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert. Unter Feuchtigkeitsausschluß läßt man 27,6 g (0,60 mol) absol. Ethanol zutropfen und erhitzt danach 2 h unter Rückfluß. Nachdem der Ansatz auf Raumtemp. gekommen ist, fügt man unter Feuchtigkeitsausschluß 123,1 g (0,60 mol) **14** zu, erhitzt 2 h unter Rückfluß und rührt bei Raumtemp. noch 48 h. Das Reaktionsgemisch wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtriert. Der Filterkuchen wird dreimal mit je 50 ml absol. Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vak. vom Ether und vom Tetrahydrofuran befreit und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 40 cm lange verspiegelte Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 96,0 g (74,5%) **17**, farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 71 °C/0,01 Torr, *Kp.* 52–53 °C/0,001 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4727. C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O Ber.: C 61,36 H 11,70 N 19,51  
(215,35) Gef.: C 61,18 H 11,90 N 20,32.

Umsetzung von Dimethylamino-diethoxycarbeniumtetrafluorborat (**18**) mit Natriumhydrid, Dimethylamin und Trimethylborat

23,3 g (0,10 mol) Dimethylamino-diethoxycarbenium-tetrafluorborat (**18**) [31] werden langsam unter Eiskühlung zu 7,2 g (0,15 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 22,5 g (0,5 mol) Dimethylamin und 2,08 g (20 mmol) Borsäuretrimethylester in 70 ml absol. THF getropft und dann entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Synthese von **3a** aus Formamidiniumsalzen **11** weiter umgesetzt. Man erhält 14,8 g einer gelben Flüssigkeit mit *Kp.* 40–73 °C/12 Torr und *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4255, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus *N,N*-Dimethyl-triethylorthocarbaminat (**7a**), Bis(dimethylamino)diethoxy-methan (**8a**), Tris(dimethylamino)ethoxy-methan (**9a**) und *N,N*-Dimethylcarbaminsäureethylester (**19**) besteht.

Tetrakis(dimethylamino)methan (**10a**) und Tris(dimethylamino)methan (**3a**) aus dem Guanidiniumsalz **20**

In eine Suspension aus 5,6 g (0,12 mol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 2,1 g (0,02 mol) Borsäuretrimethylester und 70 ml absol. THF werden bei –5 °C ca. 16 g (0,35 mol) trockenes Dimethylamin eingeleitet. Der Rückflußkühler wird mittels eines Kryostaten auf –30 °C gekühlt

und das Gemisch noch weitere 15 min. bei Eis/Kochsalz-Kühlung gerührt. Dazu gibt man 18,0 g (0,10 mol) *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidiniumchlorid (**20**) [4, 32] und rührt noch 48 h bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß. Das THF wird im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine Feststoffbrücke abdestilliert. Dabei erhält man zunächst ca. 7 g (50%) Tris(dimethylamino)methan (**3a**) mit *Kp.* 30 °C/0,5 Torr und danach das Orthoamid **10a** als weißen Feststoff, der aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 2 g (11%) Tetrakis(dimethylamino)methan (**10a**), farblose Kristalle mit *Kp.* 100 °C/0,5 Torr und *F.* 120 °C (Lit. [5] 122,5–124,5 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS intern): δ/ppm = 2,59 [s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

#### Tris(dimethylamino)methan (**3a**) durch Reduktion von *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidiniumchlorid (**20**) mit Hydriden (vgl. Tabelle 1) (Allgemeine Vorschrift)

Zu einer Suspension von 5,8 g (120 mmol) Natriumhydrid-Suspension (50%-ig in Paraffinöl) in 70 ml absol. THF werden 5–50% (Stoffmengenanteile) des entsprechenden Katalysators (bezogen auf **20**) gegeben und so lange unter Rückfluß bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Wasserstoff-Entwicklung mehr sichtbar ist (ca. 10–20 min). Dann gibt man 18,0 g (100 mmol) *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidiniumchlorid (**20**) zu und rührt die angegebene Zeit unter Feuchtigkeitsausschluß. Das THF wird im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) abdestilliert, das Tris(dimethylamino)methan (**3a**) über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktionierend abdestilliert und gegebenenfalls nochmals fraktionierend destilliert. Das reine Orthoamid **3a** ist eine farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 42–43 °C/12 Torr (Lit. [8] 40–13 °C/12 Torr) und  $n_D^{20} = 1,4365$ . – <sup>1</sup>H-NMR (TMS intern): δ/ppm = 2,30 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,02 (s, 1H, CH).

#### Aktivator: Tetra-*n*-butyltitanat

Unter Zusatz von 3,4 g (10 mmol) Tetra-*n*-butyltitanat wird 50 h umgesetzt. Ausb. 6,7 g (46%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 47–51 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4320$ . Wird 60 h umgesetzt: Ausb. 8,7 g (60%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 45–48 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4330$ . Wird die Umsetzungsdauer auf 72 h verlängert, so erhält man 10,6 g (73%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 44–48 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4325$ .

#### Aktivator: Natriumborhydrid

Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift werden zu der Natriumhydrid-Suspension 0,19 g (5 mmol) Natriumborhydrid zugegeben und 22 h umgesetzt. Ausb. 4,4 g (30%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 47–50 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4328$ . Verlängert man die Reaktionszeit auf 64 h, so erhält man 6,8 g (47%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 45–49 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4331$ .

#### Aktivierung mit Tetra-*n*-butyltitanat/Natriumborhydrid

Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift werden nacheinander zu der Natriumhydrid-Suspension 6,8 g (20 mmol) Tetra-*n*-butyltitanat und 0,38 g (10 mmol) Natriumborhydrid gegeben und 24 h umgesetzt. Ausb. 7,3 g (50%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 50–53 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4320$ .

#### Aktivierung mit Natrium-bis(2-methoxy-ethoxy)dihydroaluminat

Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift werden zu der Natriumhydrid-Suspension 1,0 g (5 mmol) Natrium-bis(methoxy-ethoxy)dihydroaluminat zugegeben und 55 h umgesetzt. Ausb. 0,73 g (5%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 40–60 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4309$ . Verwendet man 10 g (0,05 mol) Natrium-bis(methoxy-ethoxy)dihydroaluminat, so erhält man nach 3 h Reaktionszeit 10,8 g (75%) **3a** mit *Kp.* 43–45 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4352$ .

#### Aktivierung mit Aluminiumisopropylat

Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift werden zu der Natriumhydrid-Suspension 1,0 g (5 mmol) Aluminiumisopropylat gegeben und 43 h umgesetzt. Ausb. 9,2 g (63%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 45–50 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4331$ . Verwendet man 2,0 g (10 mmol) Aluminiumisopropylat und setzt 45 h um, so erhält man 8,7 g (60%) rohes **3a** als gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 44–47 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4328$ .

#### Aktivierung mit Borsäuretrimethylester

Nach der allgemeinen Herstellungsvorschrift werden zu der Natriumhydrid-Suspension 0,5 g (5 mmol) Borsäuretrimethylester gegeben und 26 h umgesetzt. Ausb. 10,2 g (70%) rohes **3a** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 42–46 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4348$ . Verlängert man die Reaktionszeit auf 50 h, so erhält man 10,2 g (70%) **3a** mit *Kp.* 42–45 °C,  $n_D^{20} = 1,4351$ . Bei Zugabe von 7,0 g (10 mmol) Borsäuretrimethylester und 30-stündiger Reaktionszeit erhält man 11,6 g (80%) **3a** mit *Kp.* 40–42 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4357$ .

#### Versuche zur Eintopfsynthese von Tris(dimethylamino)methan (**3a**)

##### Umsetzung von *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff mit Diphosgen, Dimethylamin, Natriumhydrid und Borsäuretrimethylester

Zu einer Lösung von 58,1 g (0,50 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff in 200 ml absol. THF werden bei –5 °C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß langsam 49,5 g (0,25 mol) Diphosgen zugetropft. Der Rückflußkühler wird mittels eines Kryostaten auf –30 °C gekühlt. Unter weiterer Kühlung werden 45 g (1,0 mol) Dimethylamin eingeleitet. Danach rührt man das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur, gibt portionsweise 48 g (1,0 mol) Natriumhydrid-Suspension (50%-ig in Paraffinöl) und 10,4 g (0,1 mol) Borsäuretrimethylester zu und rührt weitere 24 h bei Raumtemp.

Das THF wird im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) entfernt, der Rückstand über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält ca. 42 g einer gelblichen Flüssigkeit mit *Kp.* 40–90 °C/12 Torr (Ölbadtemp. max. 130 °C). Beim Belüften der Apparatur ist eine schwach grünliche Chemolumineszenz erkennbar.

Aufgrund der <sup>1</sup>H-NMR-Daten und einer GC-MS-Analyse läßt sich das Produkt als Gemisch aus Tris(dimethylamino)methan (**3a**), Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**21**), Tris(dimethylamino)methoxy-ethylen (**22**), *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff im Molverhältnis von ca. 1:1:0,5:1,5 identifizieren.



Das Destillat wird erneut im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonie fraktionierend destilliert. Die erste Fraktion mit  $Kp.$  43–47 °C/12 Torr besteht überwiegend aus Tris(dimethylamino)methan (**3a**) mit  $n_D^{20} = 1,4370$ . Nach erheblichem Zwischenlauf geht bei  $Kp.$  90 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4741$  ein destillativ nicht weiter trennbares Gemisch über, das überwiegend aus Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**21**) und Tris(dimethylamino)methoxy-ethylen (**22**) besteht.

*Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff mit Phosgen, Dimethylamin, Natriumhydrid und Borsäuretrimethylester*

In eine Lösung von 58,1 g (0,50 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff in 200 ml absol. Methylenchlorid werden bei –5 °C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß ca. 67 g (0,7 mol) Phosgen eingeleitet, wobei der Rückflußkühler mittels eines Kryostaten auf –30 °C gekühlt wird. Nach 3 h wird das überschüssige Phosgen im leichten Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 200 Torr) entfernt. Bei –5 °C werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 45 g (1,0 mol) trockenes Dimethylamin eingeleitet. Man läßt 12 h stehen, entfernt das Methylenchlorid im Rotationsverdampfer und versetzt den Rückstand mit 200 ml abs. THF. Dazu gibt man vorsichtig 48 g (1,0 mol) Natriumhydrid-Suspension (50%-ig in Paraffinöl) und 10,4 g (0,1 mol) Borsäuretrimethylester und rührt weitere 24 h bei Raumtemp. Das THF wird im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) entfernt und der Rückstand über eine 30 cm Vigreux-Kolonie im Wasserstrahlvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält ca. 40 g einer gelblichen Flüssigkeit mit  $Kp.$  40–90 °C/12 Torr, das laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus einem Gemisch aus Tris(dimethylamino)methan (**3a**), Tetrakis(dimethylamino)ethylen (**21**), Tris(dimethylamino)methoxy-ethylen (**22**) und *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff im Molverhältnis von ca. 1:1:0,5:1,5 besteht.

*Darstellung von N,N,N',N',N'',N'',N''',N''''-Oktamethyl-oxamidiniumbromid (23)*

Zu 2,5 g (35 mmol) Brom in 30 ml Chloroform läßt man unter Rühren und Eiskühlung ca. 10 ml des vorstehend beschriebenen Gemisches (mit Hilfe von Diphosgen gewonnen) mit  $Kp.$  90 °C/12 Torr und  $n_D^{20} = 1,4741$  tropfen. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Chloroform und *n*-Pentan gewaschen und getrocknet wird. Ausb. 3,5 g lockeres, farbloses Pulver mit  $F.$  250 °C (Zers.) (Lit. [16]  $F.$  254 °C, Lit. [17].  $F.$  280 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, TMS extern):  $\delta$ /ppm = 3,42 und 3,71 [je s, je 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

*Umsetzung von Dimethylamino-diethoxy-carbenium-tetrafluorborat (18) mit Natriumhydrid/Borsäuretrimethylester*

Zu einer Suspension aus 5,8 g (12 mmol) Natriumhydrid (50%-ige Suspension in Paraffinöl) in 70 ml absol. THF werden 2,08 g (20 mmol) Borsäuretrimethylester gegeben. Unter Rühren wird 10 min. unter Rückfluß erhitzt. Dann tropft man unter Rühren innerhalb zwei Stunden bei Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 23,3 g (100 mmol) Dimethylamino-diethoxy-carbeniumtetrafluorborat (**18**) [31] zu. Nach 12-stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das THF im schwachen

Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) abdestilliert. Danach erhält man 11 g einer Fraktion mit  $Kp.$  80 °C/150 Torr, die überwiegend aus *N,N*-Dimethylcarbaminsäureethylester und zu etwa 5% aus *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal besteht. Danach wird im vollen Wasserstrahlpumpenvakuum weiter destilliert. Man erhält 2 g (1,3%) rohes DMF-diethylacetal als klare Flüssigkeit mit  $Kp.$  50 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4148$  (Lit. [31]  $Kp.$  134–136 °C, Lit. [33]  $n_D^{20} = 1,3992$ ), ein Produkt das ca. 15% DMF enthält.  $n_D^{20} = 1,4070$ . – <sup>1</sup>H-NMR (TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,17 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,18 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,44 (q,  $J = 7$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

**Umsetzung der Iminiumsalze 24, 15 mit Natriumhydrid und Borsäuretrimethylester (Allgemeine Herstellungsverfahren)**

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (50%-ig in Paraffinöl), Borsäuretrimethylester und absol. THF gibt man bei Feuchtigkeitsausschluß unter Rühren bei Raumtemp. das entsprechende Salz in kleinen Portionen und rührt danach weitere 24 h. Das THF wird im schwachen Wasserstrahlpumpenvakuum (ca. 150 Torr) entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonie fraktionierend destilliert.

*Umsetzung von Bis(dimethylamino)ethoxy-carbeniumtetrafluorborat (24)*

Nach der Allgemeinvorschrift erhält man aus 22,0 g (95 mmol) des Salzes 24 [31], 5,8 g (12 mmol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 2,1 g (20 mmol) Borsäuretrimethylester in 70 ml absol. THF, 12,5 g (80%) einer klaren Flüssigkeit mit  $Kp.$  50–70 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4280$ . Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum handelt es sich dabei um ein Gemisch aus Bis(dimethylamino)ethoxy-methan und DMF-diethylacetal, das auch durch erneute Destillation nicht getrennt werden konnte.

*Umsetzung von N,N-Dimethyl-N'-(dimethylaminomethylen)-formamidinium-chlorid (15)*

Aus 40,75 g (250 mmol) des Salzes **15**, 14,4 g (300 mmol) Natriumhydrid (50%-ige Susp. in Paraffinöl), 5,2 g (50 mmol) Borsäuretrimethylester in 140 ml absol. THF erhält man nach der Allgemeinvorschrift 10 g (8%) *N,N*-Dimethyl-N'-(dimethylaminomethyl)-formamidin (**25**) als gelbliche Flüssigkeit mit  $Kp.$  60–65 °C/10 Torr und  $n_D^{20} = 1,4560$ . – <sup>1</sup>H-NMR (TMS extern):  $\delta$ /ppm = 2,25 [s, 6H, –CH<sub>2</sub>–N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,87 [s, 6H, =CHN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,87 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,31 (s, 1H, CH).

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> Ber.: C 55,17 H 11,70 N 32,53  
(129,20) Gef.: C 55,33 H 11,47 N 32,21.

Ersetzt man im vorstehend beschriebenen Versuch Trimethylborat durch 43,8 g (300 mmol) Triethylborat und rührt 5 h bei Raumtemp., bevor das Salz **15** zugegeben wird, so erhält man 25,8 g (80%) *N,N*-Dimethyl-N'-(dimethylaminomethyl)-formamidin (**25**) als klare Flüssigkeit mit  $Kp.$  60 °C/10 Torr,  $n_D^{20} = 1,4570$  (Das Produkt enthält noch Spuren von Borsäuretriethylester, die durch eine nochmalige fraktionierende Destillation entfernt werden können).

*[Tris(dimethylamino)methyl]-benzol (26)*

2,1 g (0,30 mol) Lithiumblech (ca. 0,5–1 mm Dicke) wird in

kleine Stücke geschnitten und in 50 ml absol. Diethylether suspendiert. Dazu werden unter Rühren ca. 5 ml einer Lösung von 15,7 g (0,10 mol) Brombenzol in 50 ml absol. Diethylether getropft. Nach einer Induktionsperiode von ca. 10 min. setzt die Reaktion unter Trübung und Erwärmung ein. Nun wird die restliche etherische Brombenzollösung so zugetropft, daß der Ether stets siedet. Nach Abklingen der exothermen Reaktion werden der dunkelbraunen Lösung 18 g (0,10 mol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) zugesetzt, und es wird noch 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert mit einer Umkehrfritte das Ungelöste ab. Das Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Ether befreit und der Rückstand im Ölpumpenvakuum bei einer Badtemperatur von 90–100 °C sublimiert. Nach ca. 30 min. hat sich das Produkt vollständig am Sublimationsfinger abgeschieden und wird von diesem abgekratzt. Ausb. 11,5 g (52%) **26**, weiße Kristallmasse mit *F.* 82–83 °C (Lit. [4] *F.* 84 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ/ppm = 2,42 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 7,0–7,6 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

#### Eintopfsynthese von **26**

Das Guanidiniumsalz **20** wird zusammen mit dem Lithium suspendiert. Dann wird wie vorstehend beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 11,5 g (52%) **26** mit *F.* 82–83 °C.

#### Synthese von **26** aus **20** und Phenyllithium

Unter Rühren werden zu 18 g (0,10 mol) **20**, suspendiert in 50 ml trockenem Diethylether mit einer Spritze 50 ml (0,10 mol) Phenyllithium in Form einer 2 molaren Lösung in Cyclohexan/Diethylether 3:1 (Handelsprodukt Fa. Aldrich) gegeben. Man rührt noch 3 h bei Raumtemp. und arbeitet wie vorstehend beschrieben auf. Ausb. 11,5 g (52%) **26** mit *F.* 82–83 °C.

#### 2-[Tris(dimethylamino)methyl]-thiophen (**27**)

Eine Lösung von 10,5 g (0,125 mol) Thiophen in einem Gemisch aus 10 ml 1,2-Dimethoxyethan und 50 ml THF wird unter Eiskühlung und Stickstoffspülung mit 0,10 mol *n*-Butyllithium (entspricht 65 ml einer 1,6 molaren Lösung in Hexan) versetzt. Man rührt 30 min. bei Raumtemp. und gibt dann 18 g (0,10 mol) Guanidinium-chlorid **20** zur entstandenen olivfarbenen Lösung und rührt weitere 14 h bei Raumtemp. Man filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab, dampft das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum ein und destilliert den Rückstand im Ölpumpenvakuum unter Verwendung einer Feststoffbrücke. Ausb. 19,8 g (87%) **27**, farblose Kristallmasse, die sich bei Luftzutritt rasch dunkel färbt, *Kp.* 87 °C/0,001 Torr, *F.* 78–79 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ/ppm = 2,43 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6,7–7,1 (m, 3H, heteroarom. H).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S Ber.: C 58,11 H 9,31 N 18,48 S 14,10 (227,4) Gef.: C 58,18 H 9,27 N 18,46 S 14,26.

#### 2-[Tris(dimethylamino)methyl]-furan (**28**)

Zu einer Lösung von 13,6 g (0,20 mol) Furan in einem Gemisch aus 30 ml 1,2-Dimethoxyethan und 70 ml THF gibt man bei Raumtemp. unter Stickstoffspülung 0,15 mol *n*-Butyllithium (entspricht 95 ml einer 1,6 molaren Lösung in Hexan). Man rührt noch 30 min. bei Raumtemp., setzt 27 g

(0,15 mol) des Salzes **20** zu und rührt noch weitere 3 h. Die flüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Ausb. 22,7 g (72%) **28**, farblose Kristallmasse, die sich bei Luftzutritt rasch dunkel färbt und zerfließt, *Kp.* 55 °C/0,001 Torr, *F.* 38 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ/ppm = 2,53 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6,2–6,4 und 7,1–7,3 (m, 3H, heteroarom. H).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O Ber.: C 62,53 H 10,02 N 19,89 (211,3) Gef.: C 62,91 H 10,02 N 19,68.

#### 1-Methyl-2-[tris(dimethylamino)methyl]-pyrrol (**29**)

Zu einer Mischung aus 8,1 g (0,10 mol) *N*-Methylpyrrol und 12,8 g (0,10 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TME-DA) gibt man bei Raumtemp. unter Rühren und Stickstoffspülung 0,10 mol *n*-Butyllithium (entspricht 65 ml einer 1,6 molaren Lösung in Hexan). Die Reaktionsmischung gerät ins Sieden, und es bildet sich ein weißer Niederschlag. Man rührt noch weitere 20 min. und setzt dann 70 ml absol. THF zu, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Anschließend setzt man 18 g (0,10 mol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) zu und rührt 3 h bei Raumtemp. Man dampft im Wasserstrahlpumpenvakuum zur Trockene ein und sublimiert das Produkt aus dem Rückstand im Ölpumpenvakuum bei einer Badtemperatur von 100 °C. Ausb. 15,9 g (71%) **29**, farblose Kristalle mit *F.* 75–76 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ/ppm = 2,43 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,43 (s, 3H, =N-CH<sub>3</sub>), 5,90–6,37 und 6,90–7,07 (m, 3H, heteroarom. H).

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> Ber.: C 64,29 H 10,71 N 25,00 (224,4) Gef.: C 64,08 H 10,60 N 24,82.

#### [Tris(dimethylamino)methyl]-cyclopropan (**30**)

1,82 g (0,26 mol) Lithium und in 200 ml Diethylether suspendiert. Dazu tropft man 15,7 g (0,13 mol) Cyclopropylbromid. Nach ca. 10 minütiger Induktionsperiode kommt die Reaktion unter Erwärmung in Gang. Nachdem sich das Lithium gelöst hat, werden 21,4 g (0,13 mol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) zugesetzt und 32 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert von unlöslichen Bestandteilen ab. Das Filtrat wird vom Ether im Wasserstrahlpumpenvakuum befreit, und der Rückstand wird dann im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausb. 7,70 g (32%) **30**, farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 91 °C/12 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4770. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern): δ/ppm = 0,20–1,05 (m, 5H, Cyclopropyl-H), 1,17; 2,48; 2,63 [je s, Verhältnis 1:2:3, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>10</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> Ber.: C 64,81 H 12,51 N 22,70 (185,32) Gef.: C 64,56 H 12,49 N 22,46.

#### 2-Ethoxy-3,3,3-tris(dimethylamino)prop-1-en (**31**)

*Variante A:* Zu einer Suspension von 12,3 g (0,11 mol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml absol. THF gibt man 21 g (0,30 mol) Ethylvinylether und kühlt das Gemisch mit einem Aceton/Stickstoffbad auf eine Innentemperatur von –90 °C. Mit einer Spritze werden 0,11 mol *n*-Butyllithium (in Form von 70 ml einer 1,6 molaren Lösung in Hexan) zugesetzt und noch 15 Min. bei –70 °C bis –80 °C gerührt. Man gibt eine Lösung von 10,5 g (0,12 mol) Lithiumbromid (wasserfrei) in 50 ml THF zum Reaktionsgemisch (wobei die Temp. auf –50 °C steigt) und anschließend 18 g (0,10 mol) Hexame-

thylguanidinium-chlorid (**20**). Das Kühlbad wird entfernt und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert über eine Umkehrfritte vom Salzbrei ab (mehrere Stunden!) und befreit das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel. Den Rückstand destilliert man über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen im Wasserstrahlpumpenvakuum. Ausb. 6,2 g (29%) **31**, farblose Flüssigkeit,  $n_D^{20} = 1,4720$ ,  $K_p$ : 98 °C/12 Torr bzw. 40 °C/0,01 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  (in Substanz, TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 1,22$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,42 [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,58 (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,12 und 4,28 (je bs, zus. 2H,  $=\text{CH}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 1,12$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,55 [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,48 (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,20 und 4,48 (je bs, zus. 2H,  $=\text{CH}_2$ ).  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$  Ber.: C 61,40 H 11,63 N 19,53  
 (215,3) Gef.: C 61,51 H 11,55 N 19,66.

**Variante B:** Eine Lösung von 14,4 g (0,20 mol) Ethylvinylether in 50 ml absol. THF wird in einem Aceton/Trockeneis-Bad auf eine Innentemp. von  $-65$  °C gekühlt. Unter Stickstoffspülung gibt man 0,10 mol *tert*-Butyllithium (entspricht 60 ml einer 1,7 molaren Lösung in Pentan) mit einer Spritze zu. Die Temperatur steigt kurzzeitig auf  $-40$  °C, und ein gelber Niederschlag wird gebildet. Man rührt noch 10 min. bei  $-65$  °C, setzt 18 g (0,10 mol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) zu, entfernt das Kühlbad und läßt den Ansatz auf Raumtemp. kommen. Bei ca. 0 °C verschwindet die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wird abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von maximal 60 °C im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Nach einem Vorlauf mit  $K_p$ : 55–97 °C/12 Torr (ca. 1,5 g) erhält man 7,8 g (36%) **31**, mit  $K_p$ : 98–104 °C/12 Torr und  $n_D^{20} = 1,4720$ .

**Darstellung eines Gemisches aus 4,4,4-Tris(dimethylamino)-3-methoxy-buta-1,2-dien (32) und 4,4,4-Tris(dimethylamino)-1-methoxy-buta-1,2-dien (33)**

11,2 g (150 mmol) Methoxyallen [20], in 100 ml THF gelöst, werden mit einem Aceton/Trockeneisbad auf  $-40$  °C gekühlt. Dazu gibt man 9,60 g (150 mmol) *n*-Butyllithium in Form einer 1,6 molaren Lösung in Hexan. Man rührt 15 min bei dieser Temp. und setzt 27,0 g (150 mmol) **20** hinzu. Man entfernt das Kühlbad, läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. kommen und rührt noch 4 d. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 21,9 g (69%) einer farblosen Flüssigkeit vom  $K_p$ : 112–114 °C/12 Torr, die aus ca. 60% **32** und ca. 40% **33** besteht. Die Produktzusammensetzung wurde aus dem Verhältnis der Signalintensitäten bei  $\delta = 3,43$  **32** und  $\delta = 3,32$  **33** bzw. der olefinischen Wasserstoffe bei  $\delta = 5,43$  und 5,65 **32** und  $\delta = 6,65$  und 6,73 **33** berechnet. –  $^1\text{H-NMR}$  (**32**) (in Substanz, TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 2,48$  [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,43 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 5,43; 5,65 (je bs, zus. 2H,  $=\text{CH}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (**33**) (in Substanz, TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 2,45$  [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,32 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6,65 und 6,73 (je s, zus. 2H,  $\text{HC}=\text{C}=\text{CH}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$  Ber.: C 61,93 H 10,87 N 19,70  
 (213,31) Gef.: C 62,16 H 10,85 N 19,61.

**3,3,3-Tris(dimethylamino)-1-(2-isopropylphenyl)-prop-1-in (36m)**

1,5 g (50 mmol) Natriumhydrid (80% in Weißöl), 9,0 g (50 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) und 8,0 g (50 mmol) 2-Isopropylphenyl-acetylen werden in 200 ml THF suspendiert und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausb. 7,1 g (49%) **36m**, schwach gelbliches Öl mit  $K_p$ : 142 °C/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,5109$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (in Substanz, TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 1,25$  (d,  $J = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,43 [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 3,37 (sept.,  $J = 7$  Hz, 1H, C-H), 4,73 (s, 1H, Ar-H), 6,73–7,33 (m, 3H, Ar-H). – IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\nu/\text{cm}^{-1} = 2200$  (C=C). Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

**1-(4-Chlor-3-trifluormethylphenyl)-3,3,3-tris(dimethylamino)-prop-1-in (36n)**

1,5 g (49 mmol) Natriumhydrid (80% in Weißöl), 10,1 g (49 mmol) 4-Chlor-3-trifluormethylphenylacetylen und 8,9 g (49,5 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) werden in 150 ml THF suspendiert und 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Es wird anschließend von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält so 2,0 g (12%) rohes **36n**, als orangefarbenes Öl mit  $K_p$ : 140–142 °C/0,001 Torr und  $n_D^{20} = 1,5187$ . Bei der Destillation tritt bereits Zersetzung ein, die an beträchtlicher Nebelbildung in der Destillationsapparatur zu erkennen ist. –  $^1\text{H-NMR}$  (in Substanz, TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 2,48$  [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ], 7,36–7,96 (m, 3H, Ar-H).

Eine Analyse des Rohprodukts unterblieb wegen der o.a. Zersetzungserscheinung.

**1,1,1-Tris(dimethylamino)but-2-in (36b)**

In 250 ml Diethylether werden unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneisbad 10,0 g (250 mmol) Propin eingeleitet. Anschließend gibt man 11,50 g (180 mmol) *n*-Butyllithium in Form einer 1,6 molaren Lösung in Hexan hinzu und entfernt dann das Kühlbad. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt hat, werden 32,0 g (150 mmol) der Verbindung **20** zugesetzt, und es wird 5 d bei Raumtemp. gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Man erhält 25,3 g (77%) **36b**, farblose Flüssigkeit mit  $K_p$ : 84 °C/12 Torr,  $n_D^{25} = 1,4730$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (in Substanz, TMS intern):  $\delta/\text{ppm} = 1,85$  (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,43 [s, 18H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$  Ber.: C 65,52 H 11,55 N 22,93  
 (183,29) Gef.: C 65,70 H 11,52 N 22,66.

**1,1,1-Tris(dimethylamino)pent-2-in (36c)**

In 250 ml Diethylether werden unter Kühlung mit einem Aceton/Trockeneisbad 11 g (200 mmol) But-1-in eingeleitet.

Anschließend gibt man 9,60 g (150 mmol) *n*-Butyllithium in Form einer 1,6 molaren Lösung in Hexan hinzu und entfernt dann das Kühlbad. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt hat, werden 27,0 g (150 mmol) der Verbindung **20** zugesetzt, und es wird 5 d bei Raumtemp. gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält 23,7 g (80%) **36c** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 96 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4676$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,13 (t, *J* = 7 Hz, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2,2–2,7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,42 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> Ber.: C 66,96 H 11,75 N 21,29  
(197,31) Gef.: C 67,06 H 11,87 N 21,19.

#### 5,5,5-Tris(dimethylamino)-2-methyl-pent-1-en-3-in (**36d**)

8,6 g Natriumhydrid (55% in Weißöl) – entsprechend 190 mmol – und 34,0 g (190 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) werden in 200 ml THF suspendiert. Dazu gibt man 13,0 g (190 mmol) 2-Methyl-but-1-en-3-in [23] und rührt 7 d bei Raumtemp. Ohne vorher von unlöslichen Bestandteilen abzufiltrieren, wird das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält 32,1 g (81%) **36d** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 95–101 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4887$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,9–2,0 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2,50 (s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5,12 und 5,22 (je bs, zus. 2H, =CH<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,75–1,90 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>), 2,52 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5,07 und 5,32 (je bs, zus. 2H, =CH<sub>2</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub> Ber.: C 68,85 H 11,07 N 20,08  
(209,32) Gef.: C 68,81 H 11,11 N 19,88.

#### 3,3,3-Tris(dimethylamino)-1-(cyclohex-1-en-1-yl)-prop-1-in (**36e**)

7,6 g Natriumhydrid (55% in Weißöl) – entsprechend 170 mmol – und 30,6 g (170 mmol) der Verbindung **20** werden in 150 ml THF suspendiert. Zu dieser Mischung gibt man 18,4 g (17 mmol) 1-Cyclohexenylacetylen [23] und rührt 4 d bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 32 g (76%) **36e** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 158–160 °C/12 Torr bzw. 105 °C/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,5148$ , die beim Abkühlen zu farblosen Kristallen mit *F* 41–42 °C erstarrt. – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,4–1,9 und 1,9–2,3 (je m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,40 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5,8–6,0 (m, 1H, =CH). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,6–2,3 (je m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2,56 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5,8–6,1 (m, 1H, =CH).

C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub> Ber.: C 72,24 H 10,91 N 16,85  
(249,39) Gef.: C 72,34 H 10,79 N 16,83.

#### 1,1,1,4-Tetrakis(dimethylamino)but-2-in (**36f**)

6,0 g (200 mmol) Natriumhydrid (80% in Weißöl), 36 g (200 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) und 16,6 g (200 mmol) 3-Dimethylamino-prop-1-in werden in 200 ml THF suspendiert und 6 d bei Raumtemp. gerührt. An-

schließend wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält so 22,0 g (49%) **36f** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 75–80 °C/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,4815$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 2,26 [s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,47 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,37 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> Ber.: C 63,67 H 11,58 N 24,75  
(226,37) Gef.: C 63,55 H 11,54 N 24,84.

#### 4,4-Diethoxy-1,1,1-tris(dimethylamino)but-2-in (**36g**)

3,88 g (89 mmol) Natriumhydrid (55% in Weißöl), 16,0 g (89 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) und 11,4 g (89 mmol) Propargylaldehyd-diethylacetal werden in 200 ml THF suspendiert und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 18,8 g (78%) **36g** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 78–85 °C/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,4674$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,17 (t, *J* = 6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,45 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,33–4,00 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>), 5,27 (s, 1H, C-H).

C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> Ber.: C 61,96 H 10,77 N 15,48  
(271,41) Gef.: C 61,60 H 10,79 N 15,48.

#### 1,1,1,4,4-Pentakis(dimethylamino)but-2-in (**36h**)

3,0 g (100 mmol) Natriumhydrid (80% in Weißöl), 18 g (100 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) und 12,6 g (100 mmol) 3,3-Bis(dimethylamino)prop-1-in [24] werden in 150 ml THF suspendiert und 7 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Ausb. 12,9 g (48%) **36h** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 67 °C/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,4859$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 2,30 [s, 12H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2,47 [s, 18H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3,37 (s, 1H, C-H).

C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub> Ber.: C 62,41 H 11,60 N 25,99  
(269,44) Gef.: C 62,62 H 11,53 N 25,73.

#### 3,3,3-Tris(dimethylamino)-1-trimethylsilyl-prop-1-in (**36j**)

4,4 g (100 mmol) Natriumhydrid (55% in Weißöl), 18,0 g (100 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) und 11,8 g (120 mmol) Trimethylsilylacetylen werden in 100 ml THF suspendiert und 6 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Die Badtemp. sollte dabei 130 °C nicht überschreiten, da sonst merkliche Mengen an 1,1,1,4,4,4-Hexakis(dimethylamino)but-2-in (**36i**) entstehen. Man erhält 22,7 g (94%) **36j**, farblose Flüssigkeit, *Kp.* 52–55 °C/0,001 Torr,  $n_D^{20} = 1,4654$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS extern):  $\delta$ /ppm = 0,23 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2,45 [s, 18H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Si Ber.: C 59,67 H 11,27 N 17,40  
(241,45) Gef.: C 59,77 H 11,25 N 17,56.

*3,3,3-Tris(dimethylamino)-1-ethoxy-prop-1-in (36k)*

6,7 g (154 mmol) Natriumhydrid (55% in Weißöl), 27,8 g (154 mmol) Hexamethylguanidinium-chlorid (**20**) und 10,8 g (154 mmol) Ethoxyacetylen [26] werden in 200 ml THF suspendiert und 6 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird im Wasserstrahlpumpenvakuum das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält so 25,1 g (78%) **36k** als farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 113–114 °C/12 Torr,  $n_D^{20} = 1,4740$ . – <sup>1</sup>H-NMR (in Substanz, TMS intern):  $\delta$ /ppm = 1,36 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,40 [s, 18H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4,00 (q, *J* = 7 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O Ber.: C 61,93 H 10,87 N 19,70  
(213,33) Gef.: C 61,70 H 10,78 N 19,82.

## Literatur

- [1] Orthoamide. LI. W. Kantlehner, M. Vettel, H. Lehmann, K. Edelmann, R. Stieglitz, I. C. Ivanov, J. Prakt. Chem. **1998**, 340, 408
- [2] Übersichtsartikel: a) J. Gloede, L. Haase, H. Groß, Z. Chem. **1961**, 9, 201; b) R. de Wolfe, Carboxylic Ortho Acides Derivatives, Academic Press, New York-London 1969; c) G. Simchen in Methodicum Chemicum, Vol. 6 (C–N-Verbindungen), F. Zymalkowski (Ed.), Thieme Verlag Stuttgart 1974, S. 772; d) V. G. Granik, A. M. Zhidkova, R. G. Glushkov, Ksp. Khim. **1977**, 46, 685; Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) **1977**, 46, 361; e) W. Kantlehner in The Chemistry of Acid Derivatives, Supplement B, Part 1, Ed. S. Patai, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1979, S. 533; f) G. Simchen in Adv. Org. Chem. **1979**, 9/2, 393; g) R. F. Abdulla, R. S. Brinkmeyer, Tetrahedron **1979**, 35, 1675; h) G. Simchen in Houben Weyl; Methoden der Organischen Chemie, Ed. J. Falbe, Thieme Verlag Stuttgart 1985, Bd. E5/1, S. 1; i) W. Kantlehner in Comprehensive Organic Synthesis, E. Winterfeldt (Ed.), Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo 1991, p. 485; j) U. Pindur in the Chemistry of Acid Derivatives, Supplement B, Part 2, Ed. S. Patai, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Singapore 1992, S. 967; k) M. J. Rice in Comprehensive Organic Functional Group Transformations, Th. L. Gilchrist (Ed.), Pergamon, Oxford, New York, Tokyo 1995, S. 103; l) D. P. J. Pearson in loc. cit. [2k], S. 137; m) W. Kantlehner, J. Prakt. Chem. **1995**, 337, 418
- [3] a) H. Gold, Angew. Chem. **1960**, 72, 956; b) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H. J. Bräuner, Chemiker Ztg. **1984**, 108, 368; c) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H. J. Bräuner, Synthesis, 1985, 60; d) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H. J. Bräuner, M. Hauber, Chemiker Ztg. **1989**, 113, 257
- [4] C. F. Hobbs, H. Weingarten, J. Org. Chem. **1971**, 36, 2885
- [5] H. Weingarten, Tetrahedron **1968**, 24, 2767
- [6] W. Kantlehner, P. Speh, H. Lehmann, H. J. Bräuner, Chemiker Ztg. **1990**, 114, 176
- [7] Übersichtsartikel: a) W. Kantlehner, B. Funke, E. Haug, P. Speh, L. Kienitz, T. Maier, Synthesis **1977**, 72; b) J. Hocker in Houben Weyl; Methoden der Organischen Chemie, H. Hagemann (Ed.), Thieme Verlag Stuttgart, New York 1983, Bd. E4, S. 694; c) A. Gouliaev, A. Senning in loc. cit. [2k], S. 295; d) W. Petz, F. Weller in loc. cit. [2k], S. 319; e) D. Carmichael, A. Marinetti, M. Savignac in loc. cit. [2k], S. 359
- [8] H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle, Angew. Chem. **1966**, 78, 147-148; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1966**, 5, 132
- [9] H. Bredereck, F. Effenberger, Th. Brendle, H. Muffler, Chem. Ber. **1968**, 101, 1885
- [10] W. Kantlehner, T. Maier, P. Speh, Synthesis **1979**, 342
- [11] G. Simchen, Privatmitteilung **1982**; zitiert in [2h]; es findet sich dort auch eine entsprechende Arbeitsvorschrift.
- [12] H. Weingarten, W. A. White, J. Am. Chem. Soc. **1966**, 88, 850
- [13] H. Weingarten, W. A. White, J. Org. Chem. **1966**, 31, 2874
- [14] W. Kantlehner, P. Speh, H.-J. Bräuner, Synthesis **1983**, 905
- [15] H. Bredereck, F. Effenberger, J. Bredereck, Angew. Chem. **1966**, 78, 984; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1966**, 5, 971
- [16] N. Wiberg, J. W. Buchler, Chem. Ber. **1963**, 96, 3223
- [17] H. Bock, K. Ruppert, K. Merzweiler, D. Fenske, H. Goessmann, Angew. Chem. **1989**, 101, 1715; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1989**, 28, 1684
- [18] L. Brandsma, H. Verkruisje, Preparative Organometallic Chemistry Vol. 1, Springer Verlag, Berlin 1987, S. 83
- [19] U. Schöllkopf, P. Häussle, Liebigs Ann. Chem. **1972**, 763, 208
- [20] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **1968**, 87, 916
- [21] L. Brandsma, H. Verkruisje, Preparative Organometallic Chemistry Vol. 1, Springer Verlag, Berlin 1987, S. 96
- [22] W. Kantlehner, M. Hauber, M. Vettel, J. Prakt. Chem. **1996**, 338, 403
- [23] L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry. Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 203
- [24] M. Kiesel, E. Haug, W. Kantlehner, J. Prakt. Chem. **1997**, 339, 159
- [25] S. Raucher, B. Bray, J. Org. Chem. **1987**, 52, 2332
- [26] L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 171
- [27] a) H. Bredereck, F. Effenberger, G. Simchen, Angew. Chem. **1962**, 74, 353; b) H. Bredereck, F. Effenberger, G. Simchen, Chem. Ber. **1965**, 98, 1078
- [28] H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber. **1971**, 104, 924
- [29] H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber. **1971**, 104, 932
- [30] W. Kantlehner, H. Hagen, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 528
- [31] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **1961**, 641, 1
- [32] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, Synthesis **1983**, 904
- [33] H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdats, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann, P. Grieshaber, Chem. Ber. **1968**, 101, 41

Korrespondenzanschrift:  
Prof. Dr. W. Kantlehner  
Universität Stuttgart  
Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung  
Pfaffenwaldring 55  
D-70569 Stuttgart  
Fax: Internat. code (0)711 6854269