

## ÜBER DIE H-D-AUSTAUSCHREAKTION AN N,N-DIALKYL-FORMAMIDACETALEN

G. SIMCHEN und W. KANTLEHNER<sup>1</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität, Stuttgart

(Received in Germany 21 January 1972; Received in the UK for publication 15 March 1972)

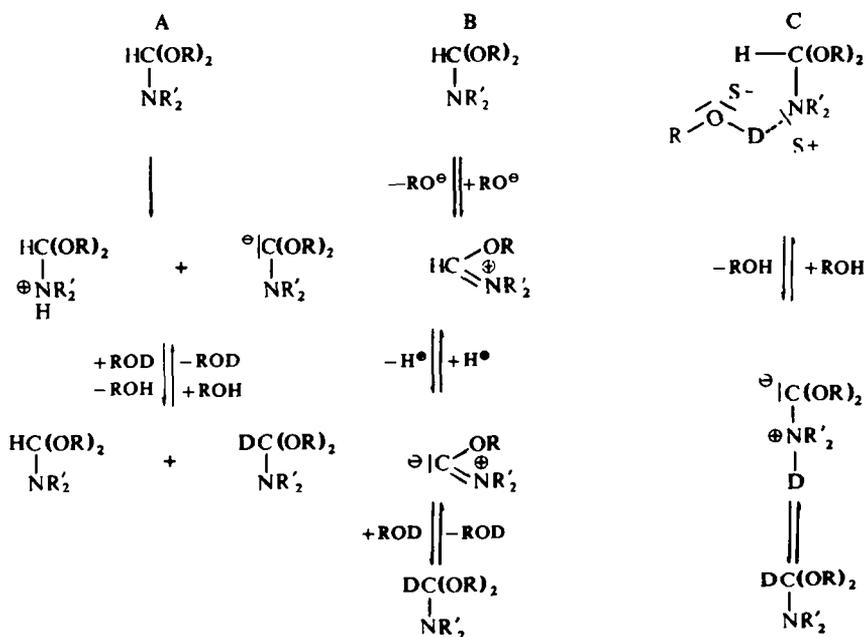
**Zusammenfassung**—N,N-Dialkyl-formamidacetale tauschen in O-deutierten Alkoholen das Formylwasserstoffatom gegen Deuterium aus. Untersuchungen zum Reaktionsablauf lassen auf N-Ylide als Zwischenprodukte schliessen.

**Abstract**—The hydrogen of the formyl group is substituted by deuterium in N,N-dialkylformamide acetals dissolved O-deuterated alcohols. N-Ylides are formed as intermediates.

IN MEHREREN Arbeiten berichteten wir über die elektrophile Substitution des Formylwasserstoffs in N,N-Dialkylformamidacetalen und Aminalestern.<sup>2-10</sup> Eine Kurzmittlung<sup>11</sup> hatte die Substitution des Formylwasserstoffs durch Deuterium zum Inhalt.

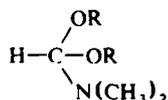
Für den Ablauf der H-D-Austauschreaktion lassen sich prinzipiell drei Mechanismen zur Diskussion stellen:

- A Eigenprotonierungs-Mechanismus
- B Carben-Mechanismus
- C Ylid-Mechanismus



## ERGEBNISSE

Durch Variation der Alkoxygruppen in N,N-Dimethyl-formamidacetalen untersuchten wir zunächst den Zusammenhang von Austauschgeschwindigkeit und Struktur. Da die hier eingesetzten Acetale I-V mit Alkoholen i.a. rasch Umacetalisierungsreaktionen eingehen, wurde jeweils der den Alkoxygruppen im Acetal



	I	II	III	IV	V
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

entsprechende Deuteroalkohol eingesetzt. Der Reaktionsablauf liess sich NMR-spektroskopisch verfolgen (Ersatz eines C—H- durch ein OH-Signal). Von den für verschiedene Konzentrationen an I-V erhaltenen Messergebnissen sind die bei gleichen Molaritäten an I-V und Alkohol gefundenen Werte in der Abb 1 dargestellt.

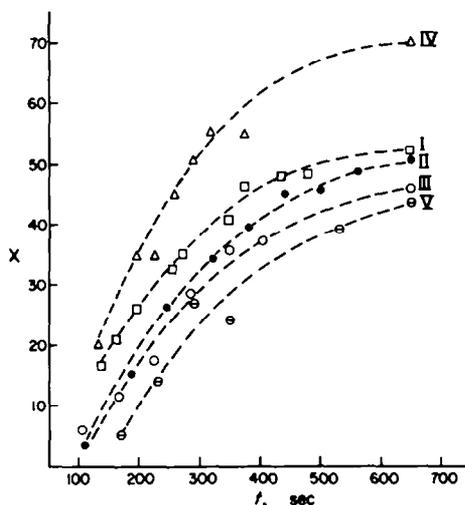


Abb 1. Verlauf der H-D-Austauschreaktion von N,N-Dimethyl-formamid-dialkylacetalen (I-V) mit Deuteroalkoholen bei 39–40° (gleiche Molaritäten der Reaktionspartner, bei IV ist die Molarität an Isopropylalkohol doppelt so gross).

Aus den bei verschiedenen Zeiten  $t$  gemessenen Konzentrationen an deuteriertem Acetal liessen sich nach der Beziehung<sup>12, 13</sup>

$$\frac{A_0 \cdot B_0}{A_0 + B_0} \cdot 2 \cdot 303 \cdot \log \frac{X_0}{X_0 - X} = R \cdot t$$

$A_0$  Ausgangskonzentration an Säureamidacetal

$B_0$  Ausgangskonzentration an Deuteroalkohol

$X_0$  Prozentgehalt an deuteriertem Acetal am Ende der Reaktion

X Prozentgehalt an deuteriertem Acetal zur Zeit t auf graphischem Wege Bruttogeschwindigkeitskonstanten  $R^*$  ermitteln.

TABELLE 1. BRUTTOGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $R$  [MOL/L  $\times$  SEC] FÜR DIE UMSETZUNG VON N,N-DIMETHYL-FORMAMID-DIALKYLACETALEN MIT O-DEUTERIERTEN ALKOHOLEN† BEI 39–40°

	I	II	III	IV	V
$R \cdot 10^{-2}$	$1.63 \pm 3.8\%$	$1.37 \pm 4.4\%$	$1.11 \pm 1.8\%$	0.90	$0.78 \pm 7.1\%$

Aus Tabelle 1 entnimmt man eine Verlangsamung der Reaktion mit wachsender Grösse der Alkoxygruppen und zunehmendem  $p_K$ -Wert des Alkohols.<sup>14</sup> Wir prüften diesen Befund weiter, indem wir I mit O-Deutero-t-butylalkohol—dieser geht mit I–V keine Umacetalisierungsreaktion ein—umsetzten. Tatsächlich erhält man (Tabelle 2) eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit etwa um den Faktor 3.5, entsprechend der geringeren Acidität des t-Butylalkohols.<sup>14</sup>

TABELLE 2. H-D-AUSTAUSCHREAKTION AN N,N-DIMETHYL-FORMAMID-DIMETHYL-ACETAL (I) MIT O-DEUTEROMETHANOL UND T-BUTYLALKOHOL BEI 39–40°

	% Deuteriertes I	Zeit [sec]
O-Deutromethanol	16.5	135
	25.8	196
O-Deutero-t-butylalkohol	17	450
	26	705

Wir untersuchten nun den Einfluss der Substituenten am Stickstoffatom auf die H-D-Austauschreaktion an den Beispielen VI–XI.

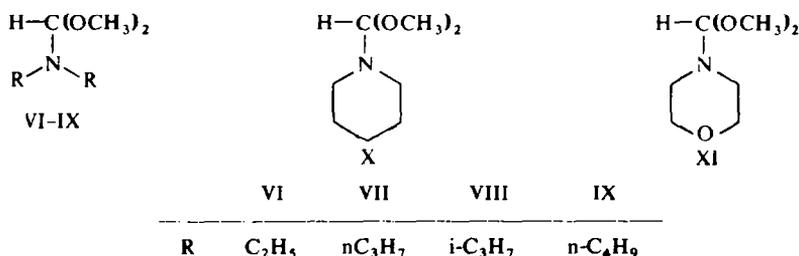


TABELLE 3. BRUTTOGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN  $R$  [MOL/L  $\times$  SEC] DER H-D-AUSTAUSCHREAKTION AN N-DIMETHOXYMETHYL-DIALKYLAMINEN (VI–XI) IN O-DEUTERO-METHANOL BEI 40°

	I	VI	VII	VIII	IX	X	XI
$R \cdot 10^{-2}$	1.63	~ 4.5	2.21	~ 4.5	1.9	0.8	0.023

\* Isotopeneffekte sind vernachlässigt, da diese nur einen absoluten Fehler bewirken, der innerhalb der Acetalreihe gleich bleibt. Die Reihenfolge von R wird dadurch nicht geändert.

† Mit Ausnahme von IV handelt es sich um Mittelwerte aus Messungen an Säureamidacetal-Alkohol-Gemischen verschiedener Molarität.

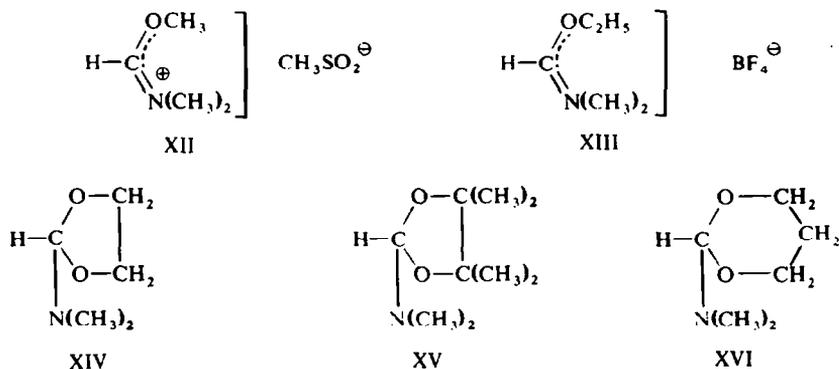
Aus Tabelle 3 folgt, dass die Basizität des Stickstoffatoms und die Grösse der Reste R erheblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen. Einer anfänglichen Steigerung letzterer infolge Zunahme des +I-Effekts (I und VI) steht eine Abnahme mit wachsender Grösse der Reste R (VI und IX) gegenüber. Bei vergleichbarer Raumerfüllung der Reste R erfolgt der Austausch an demjenigen Acetal am schnellsten, das die grösste Basizität besitzt (I und XI).

Die Beziehung zwischen Basizität und Austauschgeschwindigkeit legte es nahe, deren Abhängigkeit von der Basizität des Reaktionsmediums zu messen.

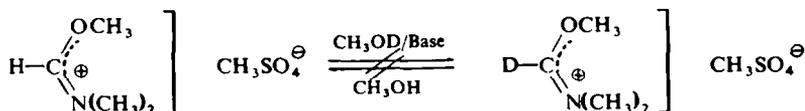
Bei einem Molverhältnis I : O-Deutero-methanol : Natrium-methylat von 1 : 1 : 5 : 0.03 betrug die Bruttogeschwindigkeitskonstante nun  $1.47 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec], woraus sich eine Abnahme der Austauschgeschwindigkeit um ca 10% ergibt (vgl. Tabelle 1). Da sich die Konzentration der Methylat-Ionen aus Löslichkeitsgründen nicht weiter steigern liess, wurde Triäthylamin als Base in einem weiteren Versuch eingesetzt.

Das Molverhältnis I : O-Deutero-methanol : Triäthylamin lag jetzt bei 1 : 1 : 1. Nach 11 Min. war noch kein H-D-Austausch zu beobachten (ohne Base 50% Austausch nach ca 8 Min.). Erhitzte man die Probe, so liess sich nach 20 Min. ein 25proz. Austausch nachweisen.

Zentrale Bedeutung für die Aufklärung des Reaktionsablaufs nimmt die Frage ein, ob Carbimonium-Ionen (XII, XIII) bzw. cyclische N,N-Dialkylformamidacetale XIV–XVI H-D-Austauschreaktionen eingehen.



Verbindungen XII und XIII wurden bei Raumtemperatur und in der Siedehitze mit O-Deutero-methanol bzw. -äthanol (XIII auch mit  $\text{D}_2\text{O}$ ) behandelt, ohne dass eine Austauschreaktion zu beobachten war. Da die Basizität des Reaktionsmediums geringer ist als in Gegenwart von N,N-Dialkyl-formamidacetalen, setzten wir Äthyl-diisopropylamin zu, um die Ablösung des Protons zu erleichtern, doch auch hier war kein H-D-Austausch zu bemerken. Ebenso negativ verliefen alle H-D-Austauschversuche an den Acetalen XIV–XVI, insoweit Bedingungen angewandt wurden, die eine Umacetalisierung—und damit intermediäre Ringöffnung—ausschliessen.



In O-Deutero-t-butylalkohol trat mit XIV-XVI, selbst nach einstündigem Erhitzen auf 80° keine Reaktion ein, während in O-Deutero-methanol H-D-Austauschreaktionen erfolgten, die dann aber von Umacetalisierungsreaktionen begleitet waren.

#### DISKUSSION

*Zum Eigenprotonierungs-Mechanismus A.* Scheinbar für diesen Mechanismus, der die Ablösung eines Formylprotons durch ein weiteres Acetalmolekül erfordert, spricht die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Basizität des Acetals. Andererseits ergaben Orthoester, für die der -I-Effekt dreier Alkoxygruppen sicher grösser ist als die Summe der -I-Effekte zweier Alkoxy- und einer Dialkylaminogruppe, keinen basenkatalysierten H-D-Austausch.\*<sup>15</sup> Chloroform, bei dem die Carbanionenbildung durch den -I-Effekt der Chloratome und d-Orbitalresonanz besonders begünstigt ist, tauscht das Proton langsamer als I gegen Deuterium aus.<sup>16-18</sup>

Das Hauptargument gegen diesen Mechanismus ergibt sich aber aus dem baseninhibierten Reaktionsablauf.

*Zum Carben-Mechanismus B.* Orthoamide dissoziieren in geringem Umfang in Anionen und Kationen vom Typ XII.<sup>19</sup> Wie die durch Alkohole katalysierte Dismutierung zeigt,<sup>19</sup> erfolgt die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts in protischen Lösungsmitteln rasch. H-D-Austauschreaktionen an zu XII und XIII verwandten, cyclischen Carbonium-Ionen sind beschrieben,<sup>20-24</sup> ebenso nucleophile Carbene cyclischer Struktur.<sup>25</sup> Für das Vorliegen eines Carben-Mechanismus scheint auch zu sprechen, dass cyclische Formamidacetale keine H-D-Austauschreaktionen eingehen.

Qualitativ lässt sich auch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem +I-Effekt der Substituenten am Stickstoff (Stabilisierung des Kations) deuten. Mit steigender Grösse der Reste R wird dieser Stabilisierungseffekt allmählich durch die Behinderung der Coplanarität überkompensiert. Die Zugabe von Basen sollte die Reaktion kaum beeinflussen. Der Verminderung der Dissoziation bei Erhöhung der Basenkonzentration steht die beschleunigte Ablösung des Protons durch die zugesetzte Base gegenüber. Analog dem Verhalten von Oxazoliumsalzen<sup>24</sup> sollte man daher eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Basenkonzentration beobachten. Das gewichtigste Argument gegen einen Carben-Mechanismus folgt aber aus der Tatsache, dass die Kationen XII und XIII als Vorstufen nucleophiler Carbene<sup>25</sup> keine H-D-Austauschreaktion zeigen. Ferner schlugen sämtliche Versuche, bei anderen Acylierungsreaktionen an N,N-Dialkylformamidacetalen Carbene nachzuweisen, fehl.<sup>6,7</sup> Die Umsetzung mit Isocyanaten<sup>7,26</sup> tritt bereits bei -10° in unpolaren Lösungsmitteln (Petroläther) ein, d.h. unter Bedingungen, die eine Bildung von Kationen des Typs XII nicht zulassen.

*Zum Ylid-Mechanismus C.* Nichtcyclische Formamidacetale werden—als tertiäre Amine—elektrophil am Stickstoffatom angegriffen<sup>6-9</sup> bzw. zu Ammoniumsalzen protoniert.<sup>27</sup> Von quartären Tetralkylammoniumsalzen ist der basenkatalysierte H-D-Austausch bekannt.<sup>28</sup>

Auch zwischen Alkanolen und Formamidacetalen wird sich ein Säure-Basen-Gleichgewicht einstellen, wobei dieses umso mehr zugunsten des unter C formulierten

\* Die Literaturangaben<sup>15</sup> wurden von uns überprüft und für richtig befunden.

t-Ammoniumsalzes verschoben ist, je grösser die Säurestärke des Alkanols ist. Im N-protonierten Formamidacetal ist der Formylwasserstoff stärker acidifiziert, so dass er abgelöst und schliesslich durch Deuterium ersetzt werden kann. Im Einklang mit diesem Reaktionsablauf wird eine Zunahme der Austauschgeschwindigkeit mit wachsender Säurestärke des Alkanols gemessen. Substituenten am Stickstoff mit grösserem +I-Effekt stabilisieren die Ladung im Ammoniumsalz und tragen auf diese Weise zur Beschleunigung der Reaktion bei. Eine weitere Vergrösserung dieser Reste R führt wegen Solvatationsbehinderung zu einem Rückgang der Austauschgeschwindigkeit. Zwanglos lässt sich deren Abnahme bei Zusatz von Fremdbasen deuten: Die Base konkurriert mit dem Acetal um den Protonendonator, was zu einer Verminderung der Ammoniumsalzkonzentration führt.

Schliesslich gelang es auch, Quartärsalze ähnlicher Struktur bei Umsetzungen mit N-Halogenamiden zu isolieren und an diesen den Austausch des Formylprotons gegen Deuterium NMR-spektroskopisch zu verfolgen.<sup>9</sup>

Kationen wie XII und XIII können bei einem Ylid-Mechanismus naturgemäss keinen H-D-Austausch zeigen.

Offen ist nun nur noch die Frage, weshalb bei cyclischen Formamidacetalen keine Austauschreaktion erfolgt, obwohl auch hier Ammoniumsalz- und Ylid-Bildung möglich sein sollten. Einen Hinweis zur Klärung dieses Problems liefert das Verhalten cyclischer Formamidacetale gegenüber elektrophilen Agentien.<sup>6, 26</sup> In der Regel erfolgt bei diesen ein elektrophiler Angriff an den Alkoxygruppen [und nicht, wie bei acyclischen Formamidacetalen] an der Dialkylaminogruppe. Die Folge davon ist, dass in keinem einzigen Fall eine elektrophile Substitution des Formylprotons beobachtet werden konnte.

In cyclischen Formamidacetalen ist somit die elektrophile Addition an den Dialkylaminogruppen (Quartärsalz-Bildung) erschwert; ähnliches sollte auch für die Protonierung, insbesondere mit schwachen Säuren, gelten.

Vom Cyclohexylamin ist bekannt, dass die stabilere Form diejenige ist, bei der beide Wasserstoffatome aus dem Ring weisen.<sup>29, 30</sup> Dies lässt sich auf die gewellten Dioxan- und Dioxolanringe cyclischer Formamidacetale übertragen: Wesentlich stabilere Konformationen sind solche, bei denen die N-Alkylgruppen aus dem Ring zeigen. Eine Protonierung am Stickstoffatom muss wegen des gesteigerten Raumbedarfs—einschliesslich der Solvatation—zu Spannungen infolge der Wechselwirkung mit den axialen Protonen des Dioxolan- bzw. Dioxanringes führen, d.h. die protonierte Form ist energetisch ungünstiger als die nichtprotonierte.

Cyclische Formamidacetale können durch schwache Säuren, wie es Alkohole darstellen, somit nicht in Ammoniumsalze übergeführt werden. Die mit einigen Alkoholen (Methanol) beobachtete H-D-Austauschreaktion ist stets mit einer Umacetalisierung gekoppelt. Hier erfolgt der Austausch auf der Stufe des nicht-cyclischen Acetals. Mit O-Deutero-t-butylalkohol ist eine Umacetalisierung nicht möglich, folgerichtig wird auch kein H-D-Austausch beobachtet.

#### ▼ BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*H-D-Austauschreaktionen an Säureamidacetalen.* Die Säureamidacetale und die Alkohole wurden in einem Thermostaten getrennt auf 40° erwärmt, die jeweils angegebenen Mengen abpipettiert, vermischt und die NMR-Spektren (zeitabhängig) mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Zur Konzentrationsberechnung wurde eine durchschnittliche Dichte von 0.86 für die Acetale und 0.81 für die Alkohole

zugrunde gelegt. In der Tabelle 4 (s.u.) bedeuten:

- Ao Ausgangskonzentration an Säureamidacetal [Mol/l]  
 Bo Ausgangskonzentration an O-Deutero-alkohol [Mol/l]  
 X Prozentgehalt an deuteriertem Säureamidacetal  
 R Bruttogeschwindigkeitskonstante [Mol/l × sec]

Die "Endwerte", d.h. der Gleichgewichtszustand, wurde durch Aufnahme von NMR-Spektren der Säureamidacetal-Deuteroalkohol-Gemische nach mehrstündigem Stehenlassen bei 40° ermittelt.

*N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (I)*

- (a) 0.500 ccm (3.61 mMol)  $\hat{=}$  5.58 Mol/l I; 0.147 ccm (3.61 mMol)  $\hat{=}$  5.58 Mol/l Methanol-OD.  
 (b) 1.000 ccm (7.22 mMol)  $\hat{=}$  6.30 Mol/l I; 0.147 ccm (3.61 mMol)  $\hat{=}$  3.15 Mol/l Methanol-OD.  
 (c) 0.500 ccm (3.61 mMol)  $\hat{=}$  4.55 Mol/l I; 0.293 ccm (7.22 mMol)  $\hat{=}$  9.10 Mol/l Methanol-OD.  
 (d) 0.400 ccm (2.89 mMol)  $\hat{=}$  5.76 Mol/l I; 0.100 ccm (2.46 mMol)  $\hat{=}$  4.92 Mol/l Methanol-OD.

TABELLE 4. H-D-AUSTAUSCHREAKTION VON N,N-DIMETHYLFORMAMID-DIMETHYLACETAL (I) MIT O-DEUTEROMETHANOL

Zeit (sec)	X	Zeit (sec)	X	R [Mol/l × sec]
(a) Ao = 5.58 Mol/l		Bo = 5.58 Mol/l		
135	16.5	345	40.4	
165	21.2	375	46.5	
195	25.8	435	47.8	1.70 · 10 <sup>-2</sup>
255	32.5	480	48.2	
270	35.0	Endwert	52.1	
(b) Ao = 6.30 Mol/l		Bo = 3.15 Mol/l		1.45 · 10 <sup>-2</sup>
(c) Ao = 4.55 Mol/l		Bo = 9.10 Mol/l		1.70 · 10 <sup>-2</sup>
(d) Ao = 5.76 Mol/l		Bo = 4.92 Mol/l		1.65 · 10 <sup>-2</sup>
Mittelwert für R (sec <sup>-1</sup> )				1.63 · 10 <sup>-2</sup>

*N,N-Dimethylformamid-diäthylacetal (II)*

- (a) 0.500 ccm (2.92 mMol)  $\hat{=}$  4.36 Mol/l II; 0.170 ccm (2.92 mMol)  $\hat{=}$  4.36 Mol/l Äthanol-OD; R = 1.28 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec].  
 (b) 1.000 ccm (5.85 mMol)  $\hat{=}$  5.00 Mol/l II; 0.170 ccm (2.92 mMol)  $\hat{=}$  2.49 Mol/l Äthanol-OD; R = 1.28 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec].  
 (c) 0.500 ccm (2.92 mMol)  $\hat{=}$  3.47 Mol/l II; 0.340 ccm (5.85 mMol)  $\hat{=}$  6.96 Mol/l Äthanol-OD; R = 1.50 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec]; Mittelwert für R [Mol/l × sec] 1.37 · 10<sup>-2</sup>.

*N,N-Dimethylformamid-di-n-propylacetal (III)*

- (a) 0.500 ccm (2.45 mMol)  $\hat{=}$  3.60 Mol/l III; 0.180 ccm (2.40 mMol)  $\hat{=}$  3.53 Mol/l n-Propylalkohol-OD; R = 1.10 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec].  
 (b) 1.000 ccm (4.91 mMol)  $\hat{=}$  4.16 Mol/l III; 0.180 ccm (2.40 mMol)  $\hat{=}$  2.04 Mol/l n-Propylalkohol-OD; R = 1.15 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec].  
 (c) 0.500 ccm (2.45 mMol)  $\hat{=}$  2.85 Mol/l III; 0.360 ccm (4.78 mMol)  $\hat{=}$  5.56 Mol/l n-Propylalkohol-OD; R = 1.00 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec]; Mittelwert für R [Mol/l × sec] 1.11 · 10<sup>-2</sup>.

*N,N-Dimethylformamid-diisopropylacetal (IV)*

- (a) 0.500 ccm (2.45 mMol)  $\hat{=}$  2.85 Mol/l IV; 0.360 ccm (4.78 mMol)  $\hat{=}$  5.56 Mol/l Isopropylalkohol-OD; R = 0.90 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec].

*N,N-Dimethylformamid-di-n-butylacetal (V)*

- (a) 0.500 ccm (2.12 mMol)  $\hat{=}$  3.07 Mol/l V; 0.190 ccm (2.05 mMol)  $\hat{=}$  2.98 Mol/l n-Butylalkohol-OD; R = 0.75 · 10<sup>-2</sup> [Mol/l × sec].

(b) 0-200 ccm (0-848 mMol)  $\hat{=}$  2-12 Mol/l V; 0-200 ccm (2-16 mMol)  $\hat{=}$  Mol/l n-Butylalkohol-OD; R =  $0-80 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

(c) wie bei (b); R =  $0-80 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec]; Mittelwert für R [Mol/l  $\times$  sec]  $0-78 \cdot 10^{-2}$ .

*N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (I) und O-Deutero-t-butylalkohol*

(a) 0-500 ccm (3-63 mMol)  $\hat{=}$  4-32 Mol/l I; 0-335 ccm (3-61 mMol)  $\hat{=}$  4-32 Mol/l t-Butylalkohol-OD.

*N,N-Diäthylformamid-dimethylacetal (VI)*

(a) 0-500 ccm (2-92 mMol)  $\hat{=}$  3-95 Mol/l VI; 0-240 ccm (5-89 mMol)  $\hat{=}$  7-94 Mol/l Methanol-OD; R =  $4-5 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*N,N-Di-n-propylformamid-dimethylacetal (VII)*

(a) 1-000 ccm (4-90 mMol)  $\hat{=}$  4-37 Mol/l VII; 0-120 ccm (2-94 mMol)  $\hat{=}$  2-53 Mol/l Methanol-OD; R =  $2-08 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

(b) 0-500 ccm (2-45 mMol)  $\hat{=}$  3-95 Mol/l VII; 0-120 ccm (2-94 mMol)  $\hat{=}$  4-74 Mol/l Methanol-OD; R =  $2-33 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*N,N-Diisopropylformamid-dimethylacetal (VIII)*

(a) 1-000 ccm (4-90 mMol)  $\hat{=}$  4-37 Mol/l VIII; 0-120 ccm (2-94 mMol)  $\hat{=}$  2-53 Mol/l Methanol-OD; R =  $4-5 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*N,N-Di-n-butylformamid-dimethylacetal (IX)*

(a) 0-500 ccm (2-12 mMol)  $\hat{=}$  2-99 Mol/l IX; 0-210 ccm (5-31 mMol)  $\hat{=}$  7-50 Mol/l Methanol-OD; R =  $1-9 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*Piperidino-dimethoxy-methan (X)*

(a) 0-500 ccm (2-70 mMol)  $\hat{=}$  4-44 Mol/l X; 0-110 ccm (2-70 mMol)  $\hat{=}$  4-44 Mol/l Methanol-OD; R =  $0-80 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*Morpholino-dimethoxy-methan (XI)*

(a) 0-500 ccm (2-67 Mol)  $\hat{=}$  3-22 Mol/l XI; 0-330 ccm (8-10 mMol)  $\hat{=}$  9-80 Mol/l Methanol-OD; R =  $0-23 \cdot 10^{-3}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (I) in Gegenwart von Natriummethylat*

(a) 0-500 ccm (3-61 mMol)  $\hat{=}$  5-02 Mol/l I; 0-220 ccm (5-40 mMol)  $\hat{=}$  7-50 Mol/l Methanol-OD; 0-0065 g (0-12 mMol) Natriummethylat; R =  $1-47 \cdot 10^{-2}$  [Mol/l  $\times$  sec].

*N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (I) in Gegenwart von Triäthylamin*

(a) 0-500 ccm (3-61 mMol) I; 0-150 ccm (3-68 mMol) Methanol-OD; 0-440 ccm (3-65 mMol) Triäthylamin. Die Mischung zeigte nach 11 Min. keinen H-D-Austausch. Es wurde kurz zum Sieden erhitzt. Nach 20 Min. betrug der Austausch ca. 25%.

*H-D-Austausch an N,N-Dimethyl-alkoxy-carbimonium-Ionen N,N-Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Addukt (XII)*

(a) 0-50 ccm XII wurden mit 0-12 ccm O-Deutero-methanol versetzt. Das NMR-Spektrum blieb auch nach dem Erhitzen und 50stdg. Stehen zeitlich unverändert.

(b) 1-00 ccm XII und 0-25 ccm O-Deutero-methanol wurden mit 0-72 ccm Äthyl-diisopropylamin versetzt. Das NMR-Spektrum blieb zeitlich unverändert.

*N,N-Dimethylformimidiumsäure-äthylester-tetrafluoroborat (XIII)*

(a) 1-00 ccm XIII und 0-20 ccm O-Deutero-äthanol wurden vermischt. Nach 8 Min. war kein H-D-Austausch feststellbar. Auch nach Erhitzen zum Sieden blieb das NMR-Spektrum unverändert.

(b) 1-00 ccm XIII und 0-20 ccm Deuteriumoxid wurden vermischt. Behandlung wie bei (a) zeigte keinen H-D-Austausch im NMR-Spektrum.

**H-D-Austauschversuche an cyclischen N,N-Dimethylformamid-acetalen XIV–XVI**

(a) Jeweils 1:50 g der Acetale XIV–XVI wurden mit 0:50 g O-Deutero-t-butylalkohol 1 Stde. auf 80° erhitzt. Die NMR-Spektren gaben keinen Hinweis auf einen H-D-Austausch.

(b) 0:450 g (3:85 mMol) XIV und 0:600 g (18:40 mMol) O-Deuteromethanol wurden vermischt. Bereits nach 5 Min. zeigte das NMR-Spektrum neben den Absorptionen von XIV die von I sowie einen teilweisen H-D-Austausch.<sup>31</sup>

**Nachweis der Umacetalisierung von XIV durch Methanol<sup>31</sup>**

Verbindung XIV (10:30 g; 0:088 Mol) und Methanol (16:90 g; 0:528 Mol) wurden vermischt, nach 5 Min. die niedrigsiedenden Anteile i. Vak. in einer Kühlfalle kondensiert. Die fraktionierte Destillation des Kondensats ergab neben überschüssigem Methanol 1:56 g. (15:7%) I.

**Danksagung**—Herrn Professor Dr. H. Brederock danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Professor Dr. H. W. Wanzlick sprechen wir hiermit unseren Dank für wertvolle Diskussionen aus.

**LITERATURVERZEICHNIS**

- <sup>1</sup> W. Kantlehner, *Teil der Dissertation*, Universität Stuttgart (1968)
- <sup>2</sup> H. Brederock, G. Simchen und E. Göknel, *Angew. Chem.* **76**, 861 (1964), *Ibid.* Internat. Edit. **3**, 704 (1964)
- <sup>3</sup> H. Brederock, G. Simchen und S. Rebsdats, *Ibid.* **77**, 507 (1965), *Ibid.* Internat. Edit. **4**, 523 (1965)
- <sup>4</sup> H. Brederock, G. Simchen und H. Porkert, *Ibid.* **78**, 826 (1966), *Ibid.* Internat. Edit. **5**, 841 (1966)
- <sup>5</sup> H. Brederock, G. Simchen und S. Rebsdats, *Chem. Ber.* **101**, 1863 (1968)
- <sup>6</sup> H. Brederock, G. Simchen und S. Rebsdats, *Ibid.* **101**, 1872 (1968)
- <sup>7</sup> H. Brederock, G. Simchen und E. Göknel, *Ibid.* **103**, 236 (1970)
- <sup>8</sup> H. Brederock, G. Simchen und H. Porkert, *Ibid.* **103**, 245 (1970)
- <sup>9</sup> H. Brederock, G. Simchen und H. Porkert, *Ibid.* **103**, 256 (1970)
- <sup>10</sup> H. Brederock, G. Simchen und G. Kapau, *Ibid.* **104**, 792 (1971)
- <sup>11</sup> G. Simchen, S. Rebsdats und W. Kantlehner, *Angew. Chem.* **79**, 869 (1967), *Ibid.* Internat. Edit. **6**, 875 (1967)
- <sup>12</sup> W. Kantlehner, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart (1967)
- <sup>13</sup> R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen* S. 179. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1964)
- <sup>14</sup> W. K. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 1124 (1936)
- <sup>15</sup> Sh. Oae, W. Tagaki und A. Ohno, *Ibid.* **83**, 5036 (1961)
- <sup>16</sup> R. H. Sherman und R. B. Bernstein, *Ibid.* **73**, 1376 (1951)
- <sup>17</sup> J. Hine, R. G. Peck Jr. und B. D. Oakes, *Ibid.* **76**, 827 (1954)
- <sup>18</sup> J. Hine, N. N. Burke, M. Hine und P. B. Longford, *Ibid.* **79**, 1407 (1957)
- <sup>19</sup> G. Simchen, H. Hoffmann und H. Brederock, *Chem. Ber.* **101**, 51 (1968)
- <sup>20</sup> H. A. Staab, H. Irngartinger, A. Mannschreck und Mon-Thai-Wu, *Liebigs Ann.* **659**, 55 (1966)
- <sup>21</sup> P. Haake und W. B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4263 (1966)
- <sup>22</sup> R. A. Olofson, J. M. Landsberg, K. N. Houk und J. S. Mickelmann, *Ibid.* **88**, 4264 (1966)
- <sup>23</sup> R. A. Olofson, H. R. Thopson und J. S. Mickelmann, *Ibid.* **86**, 1865 (1964)
- <sup>24</sup> P. Haake, L. B. Basher und W. B. Miller, *Ibid.* **91**, 1113 (1969)
- <sup>25</sup> H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962), *Ibid.* Internat. Edit. **1**, 75 (1962)
- <sup>26</sup> H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, *Liebigs Ann.* **641**, 1 (1961)
- <sup>28</sup> W. v. E. Doering und A. K. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 521 (1955)
- <sup>29</sup> Organikum, S. 166, VEB-Verlag Berlin, 1965
- <sup>30</sup> E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **77**, 784 (1965), *Ibid.* Internat. Edit. **4**, 761 (1965)
- <sup>31</sup> S. Rebsdats, Dissertation Universität Stuttgart (1967)