Synthese und Reaktionen von 1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen und 1,3,3-Trisdimethylaminopropen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger,
Dr. R. Gleiter und cand. chem. K. A. Hirsch

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

N,N,N',N'-Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium - perchlorat oder -methylsulfat (1) [1,2] läßt sich mit Kaliummetholat zum vinylogenen Aminalester 1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen (2) und mit Natriumdime-thylamid zur vinylogenen Trisdimethylamino-Verbindung 1,3,3-Trisdimethylamino-propen (3) umsetzen. Beide Produkte sind noch reaktionsfähiger als das vor kurzem beschriebene [1] vinyloge Amidacetal 1-Dimethylamino-3,3-dimethoxypropen und geben mit CH-aciden Verbindungen Derivate (4) des Butadiens.

(4)	X	Y	Fp [°C]	Ausb. [%]	
(a)	C ₆ H ₅ CO	H	117	70	[a]
(b)	C ₆ H ₅	CN	102	74	[a]
(c)	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	177	4	[b]
(d)	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	177	32	[c]

[a] Aus (2) oder (3); [b] aus (2); [c] aus (3).

Beispiele:

1,3-Bisdimethylamino-3-methoxypropen (2): In 200 ml wasserfreiem Benzol werden 19,95 g (0,5 Mol) Kalium auf 75 °C erhitzt und mit einem Vibrator fein verteilt. Nach dem Ab-

kühlen läßt man unter Rühren innerhalb 2 Std. eine Lösung von 16,01 g (0,5 Mol) wasserfreiem Methanol in 400 ml wasserfreiem Benzol zutropfen, erhitzt gegen Ende der Reaktion 30 min (Rückfluß), gibt 113,32 g (0,5 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium-perchlorat zu, erhitzt weitere 2 Std. unter Rückfluß, läßt abkühlen, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab, destilliert das Benzol im Vakuum ab und fraktioniert anschließend über eine kurze Einstichkolonne im Vakuum. Ausb.: 47,5 g (60 %), farblose Flüssigkeit, $K_p = 75-76^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$.

1,3,3-Trisdimethylaminopropen (3): In eine Suspension von 33,5 g (0,5 Mol) Natriumdimethylamid in 500 ml wasserfreiem Benzol gibt man 113,32 g (0,5 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-3-aminopropenylideniminium-perchlorat, erhitzt 2 Std. unter Rückfluß und arbeitet wie vorstehend beschrieben auf. Ausb.: 52,5 g (62 %), farblose Flüssigkeit, $K_p = 75$ bis $76^\circ\text{C}/10\text{ Torr}$.

4-Dimethylamino-1-phenyl-1,3-butadien-1-nitril (4b): 2,34 g (0,02 Mol) Benzylcyanid, 50 ml wasserfreier Petroläther ($K_p = 100-130^\circ\text{C}$) und 3,16 g (0,02 Mol) (2) werden 4 Std. auf 110°C erhitzt. Das gebildete Öl erstarrt nach eintägigem Stehen im Kühlschrank, der zerkleinerte Kristallkuchen wird abgesaugt, zweimal mit je 50 ml Petroläther ($K_p = 50-70^\circ\text{C}$) gewaschen und 24 Std. im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt (3,45 g) wird aus ca. 300 ml wasserfreiem Petroläther ($K_p = 100-130^\circ\text{C}$) in Gegenwart von basischem Aluminiumoxyd umkristallisiert und 48 Std. im Vakuum getrocknet. Ausb.: 2,94 g (74 %), gelbe Nadeln, $F_p = 102^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 10. September 1965 [Z 63]

[1] H. Bredereck, F. Effenberger u. D. Zeyfang, *Angew. Chem.* 77, 219 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 242 (1965).

[2] Z. Arnold u. J. Zemlicka, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 25, 1318 (1960).