Synthese und Reaktionen von Trisdimethylaminomethan

Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. F. Effenberger und
Dipl.-Chem. Th. Brendle

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Es ist uns gelungen, als ersten Vertreter der Trisdialkylaminomethane das Trisdimethylaminomethan (1) durch Umsetzung von Tetramethylformamidinium-Salzen^[1] mit Alkalimetall-dimethylamiden in guter Ausbeute darzustellen.

(1) reagiert glatt mit CH-aciden Verbindungen zu Dimethylaminomethylen-Verbindungen (2)^[2] und mit NH₂-Verbindungen zu Amidinen (3)^[3].

Synthesebeispiele:

Trisdimethylaminomethan: Zu einer Aufschlammung von Lithiumdimethylamid, dargestellt aus 15,2 g Lithium, 137 g n-Butylbromid und 180 g Dimethylamin nach [4,5], in 600 ml wasserfreiem Äther gibt man bei -20°C 68 g Tetramethylformamidinium-chlorid. Anschließend leitet man durch die Apparatur Stickstoff und rührt 15 Std. bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) das Trisdimethylaminomethan abdestilliert. Rohausbeute: 51,0 g, $K_p = 40-43^{\circ}\text{C}/12$ Torr. Nach Destillation über eine Einstichkolonne: Reinausbeute 46,0 g (63 %), $K_p = 42-43^{\circ}\text{C}/12$ Torr.

α -Cyan- β -dimethylaminoacrylsäure-methylester: Zu 2,48 g Cyanessigsäuremethylester in 50 ml wasserfreiem Äther läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 3,63 g Trisdimethylaminomethan in 50 ml wasserfreiem Äther zutropfen, erhitzt 15 min unter Rückfluß und saugt ab. Rohausbeute: 3,8 g, $F_p = 97-100^{\circ}\text{C}$, nach Umkristallisieren aus 30 ml Aceton/Petroläther (1:1) Reinausbeute: 3,2 g (83 %), $F_p = 101-102^{\circ}\text{C}$.

N,N-Dimethyl-N'-p-nitrophenylformamidin: Aus 3,45 g p-Nitroanilin in 50 ml wasserfreiem Äther und 3,63 g Trisdimethylaminomethan in 50 ml wasserfreiem Äther wie vorstehend beschrieben. Nach dem Erhitzen wird jedoch der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert, und die gelbgrünen Kristalle (4,8 g, $F_p = 70-78^{\circ}\text{C}$) werden aus 40 ml wasserfreiem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,2 g (87 %), $F_p = 82-83^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 95]

- [1] Z. Arnold, Coll. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 (1959).
- [2] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [3] H. Bredereck, F. Effenberger u. A. Hofmann, Chem. Ber. 97, 61 (1964).
- [4] C. Weygand u. G. Hilgetag: Organisch-chemische Experimentierkunst. Barth-Verlag, Leipzig 1964, S. 745.
- [5] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 2/3, S. 184.