



PATENTSCHRIFT

1205 528

Int. Cl.: C 07 c

Deutsche Kl.: 12 o - 22

Nummer: 1 205 528

Aktenzeichen: B 65847 IV b/12 o

Anmeldetag: 8. Februar 1962

Auslegungstag: 25. November 1965

Ausgabetag: 23. Juni 1966

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

1

Für die Herstellung von N-substituierten Amidinen liegen eine Reihe von Darstellungsmethoden vor. So kann man Säureamid-Säurechlorid-Komplexe mit Aminen zu Amidiniumsalzen umsetzen. Beispielsweise erhält man aus dem Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Komplex mit Anilin das N-Phenyl-N'-dimethylformamidinium-chlorid, aus dem man in bekannter Weise das freie Amidin gewinnt (s. H. Bredereck, R. Gompfer, K. Klemm und H. Remppfer, Chem. Ber. 92, 844 [1959]).

Der Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß man für die Umsetzung 2 Mol eines Amins benötigt und daß man unter Feuchtigkeitsausschluß mit wesentlich größeren Mengen an absolutem Lösungsmittel als bei dem nachstehend beschriebenen Verfahren arbeiten muß. Das erhaltene Salz besteht aus einem Gemisch Aminsalt und Amidiniumsalz, das erst einer geeigneten Trennung unterworfen werden muß. Im Falle der Darstellung von tetrasubstituierten Amidiniumsalzen ist eine Trennung praktisch unmöglich (s. dazu H. Böhme, F. Soldan, Chem. Ber. 94, 3117 [1961]).

Von weiteren Verfahren, die in Frage kommen, sei genannt die Umsetzung von N-substituierten Carbaminsäurechloriden mit N-substituierten Säureamiden. Dieses Verfahren ist angewandt worden für die Darstellung von Tetramethylformamidiniumsalz. Abgesehen davon, daß für die Herstellung des Carbaminsäurechlorids die Umsetzung von Amin mit Phosgen eine Temperatur von 170°C erfordert, entsteht nach diesem Verfahren ein extrem hygroskopisches Amidiniumsalz (s. dazu Z. Arnold, Coll. Czech. Chem. Commun. 24, 760 [1959]; C. A. 53, 4120ⁱ [1959]).

Erwähnt sei noch die Umsetzung von Isocyanaten mit disubstituierten Säureamiden. Dieses Verfahren beschränkt sich auf die Verwendung höhersiedender aromatischer Isocyanate (M. L. Weiner, J. Org. Chem. 25, 2245 [1960]; W. Logemann, O. Artini, G. Tosolini, Chem. Ber. 91, 2566 bis 2574 [1958]).

Eine Veröffentlichung in den Chemischen Berichten 92, 843 bis 849 (1959) sowie in der Angewandten Chemie 71, 771 (1959) behandelt schließlich die Umsetzung von Dimethylsulfat mit formylierten aromatischen Aminen. Dabei entsteht das Methylsulfatsalz des diarylierten Formamidins. Für die Deutung der Reaktion wurde als nicht isolierte Zwischenverbindung der Dimethylsulfatkomplex eines formylierten aromatischen Amins angenommen, der mit einem weiteren Mol des formylierten aromatischen Amins das diarylierte Formamidinsalz ergibt. Die Umsetzung unterscheidet sich von der nachstehend

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Amidinen oder deren Vinylogen

Patentiert für:

Dr. phil. Hellmut Bredereck,
Stuttgart W, Zeppelinstr. 149

Als Erfinder benannt:

Dr. phil. Hellmut Bredereck,
Dr. Franz Effenberger, Stuttgart;
Dipl.-Chem. Gerhard Simchen, Ludwigsburg --

2

beschriebenen dadurch, daß sie nicht von einem Komplex ausgeht und daß weiterhin der nur als Zwischenstufe angenommene Komplex nicht mit einem freien Amin, sondern einem formylierten Amin, nämlich dem gleichen, das mit Dimethylsulfat den angenommenen Komplex bildet, umgesetzt wird. Die Methode ist auf die Darstellung symmetrischer Diarylamidine beschränkt.

Nunmehr wurde gefunden, daß man N-substituierte Amidine oder deren Vinyloge herstellen kann, wenn man Komplexe aus N-mono- oder N,N-disubstituierten Säureamiden oder den Vinylogen derartiger Säureamide und Dialkylsulfat mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen zu Amidinium-alkylsulfaten oder deren Vinylogen umsetzt und diese gegebenenfalls in bekannter Weise in die freien Basen überführt.

Der entscheidende Vorteil dieses neuen Verfahrens gegenüber den oben beschriebenen Verfahren besteht darin, daß das erhaltene Amidiniumsalz völlig einheitlich, unbegrenzt haltbar und nicht hygroskopisch ist und somit eine leichte Handhabung bietet. Gegenüber dem oben beschriebenen Darstellungsverfahren aus Dimethylformamid-Phosphoroxchlorid-Komplexen bietet das neue Verfahren den weiteren großen Vorteil, daß man nur einen Bruchteil an Lösungsmitteln benötigt, z. B. auf 1 Mol des Komplexes nur 200 cm³ Benzol. Vor allem aber erhält man ausgezeichnete Ausbeuten, die durchweg über 90% liegen.

Nach diesem neuen, einfachen Verfahren lassen sich, abgesehen von vielen anderen di-, tri- und tetrasubstituierten Amidinen, auch das Tetramethyl- und Trimethylformamidiniumsalz und aus letzterem das bisher unbekannte freie Trimethylformamidin darstellen.

Die auf diese Weise leicht erhältlichen Amidine bzw. Amidiniumsalze dienen zur Formylierung, zur Herstellung von Cyaninfarbstoffen, zur Gewinnung von reaktionsfähigen Ortho-carbonsäure-Derivaten sowie zur Darstellung von Ketenaminalen.

Verfahren zur Herstellung der Ausgangsstoffe sind beschrieben in den »Chemischen Berichten 96 (1963), S. 1350 bis 1355, ferner in der deutschen Auslegeschrift 1 156 779.

Beispiele

1. Trimethylformamidin

Zu 3,1 g (0,1 Mol) Methylamin in Äther oder Benzol tropft man unter Rühren 20 g (0,1 Mol) des Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplexes. Nach Rühren trennt man das angefallene Öl vom Benzol ab. Ausbeute 18,8 g.

Zur Überführung in die freie Base werden 18,8 g (0,095 Mol) des Methylsulfates mit Wasser verdünnt und mit Äther überschichtet. Unter Rühren sättigt man bei gleichzeitiger Kühlung mit Kaliumcarbonat und fügt dann eine mit Kaliumcarbonat gesättigte Natronlauge hinzu. Der Äther wird abdekantiert und nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Destillation erhält man das Trimethylformamidin als farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 108°C/740 mm.

2. Tetramethylformamidinium-methylsulfat

100 g (0,5 Mol) des Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplexes läßt man unter Wasserkühlung und Rühren zu einer Lösung von 45 g (1 Mol) Dimethylamin in Benzol tropfen, erhitzt danach für kurze Zeit zum Sieden und trennt das in Benzol schwerlösliche Öl ab. Ausbeute 100 g.

3. N,N-Dimethyl-N',N'-Diäthylformamidinium-methylsulfat

10 g (0,05 Mol) des Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplexes läßt man zu 3,65 g (0,05 Mol) Diäthylamin in Benzol unter Rühren tropfen und erhitzt anschließend kurz zum Sieden. Das in Benzol schwerlösliche Öl trennt man ab. Ausbeute 11 g (91% der Theorie).

4. Tetramethylacetamidinium-methylsulfat

21,3 g (0,1 Mol) des Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Komplexes läßt man unter Rühren zu 9 g (0,2 Mol) Dimethylamin in Benzol tropfen. Man erwärmt noch kurze Zeit zum Sieden und trennt das in Benzol schwerlösliche Öl ab. Ausbeute 20,8 g.

5. N,N-Dimethyl-N'-phenylformamidin-methylsulfat

Zu 15 g (0,075 Mol) des Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplexes läßt man unter Rühren 5 4,65 g (0,05 Mol) Anilin tropfen, filtriert vom Salz ab und wäscht mit etwas Dichloräthan aus. F.: 176 bis 178°C. Ausbeute 11,7 g.

6. β -Dimethylaminoacrolein-methylanilinium-methylsulfat

Zu 9 g (0,2 Mol) Dimethylamin, gelöst in Benzol, tropft man unter Rühren 28,7 g (0,1 Mol) des Methylanilinoacrolein-Dimethylsulfat-Komplexes. Man rührt noch kurze Zeit weiter und trennt das abgeschiedene Öl vom Benzol. Ausbeute 27 g.

7. N,N-Dimethyl-formamidinium-methylsulfat

In eine benzolische Suspension von 37,8 g (0,2 Mol) des Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplexes wird unter Rühren etwa 4 g (0,24 Mol) trockener Ammoniak eingeleitet. Man rührt einige Zeit weiter und trennt dann das in Benzol schwerlösliche Öl ab. Ausbeute: 35 g (95% der Theorie).

8. N-Methyl-N'-äthyl-formamidinium-methylsulfat

Zu 126,1 g Dimethylsulfat wird bei 20°C während 3 Stunden 28 g N-Methylformamid eingetropt und 48 Stunden bei dieser Temperatur stengelassen. Es bildet sich N-Methyl-formimino-methylestermethylsulfat als ein in Wasser und Chloroform leicht lösliches, in Benzol und Äther schwerlösliches Öl. Ausbeute 86,5 g.

21,4 g Äthylamin in Benzol gelöst tropft man bei 20°C zu dem oben erhaltenen Öl, rührt einige Stunden weiter und trennt das abgeschiedene Öl vom Benzol. Ausbeute 75 g.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von N-substituierten Amidinen oder deren Vinylogen, dadurch gekennzeichnet, daß man Komplexe aus N-mono- oder N,N-disubstituierten Säureamiden oder den Vinylogen derartiger Säureamide und Dialkylsulfat mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen zu Amidinium-alkylsulfaten oder deren Vinylogen umsetzt und diese gegebenenfalls in bekannter Weise in die freien Basen überführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Chemische Berichte, 92 (1959), S. 843, 849;
Angew. Chemie, 71 (1959), S. 771.