

Dimethylsulfat-Komplexe N-monoalkylierter Formamide

Von Professor Dr. H. Brederick, Dr. F. Effenberger und
Dipl.-Chem. Erika Henseleit

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
Technologie der TH Stuttgart

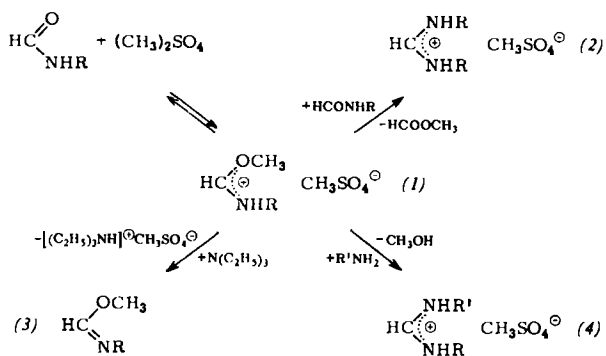
Wir konnten aus N-monoalkylierten Formamiden mit einem Überschuß an Dimethylsulfat (ca. 2 Mol) [1] in sehr guten Ausbeuten N-Alkyl-formiminomethylester-methylsulfate

[(1), R=CH₃: n_D²⁰ = 1,4513, 95 % Ausb., R=C₂H₅: n_D²⁰ = 1,4525, 80 %] erhalten. Ein Überschuß an Säureamid ergibt N.N'-Dialkylformamidinium-methylsulfate (2), wobei die Reaktion über (1) abläuft. [(2), R=CH₃: n_D²⁰ = 1,4665, 95 %; Pikrat Fp 169 °C [2]; R=C₂H₅: n_D²⁰ = 1,4583, 96 %; Pikrat Fp 123,5–124,5 °C [3]].

Säurechlorid-Komplexe N-monoalkylierter Formamide liefern mit Basen Isonitrile und lassen sich daher nicht mit nucleophilen Partnern umsetzen [4]. Demgegenüber ist bei den O-Alkyl-methylsulfatsalzen (1) keine Isonitril-Bildung zu beobachten; sie können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Mit Triäthylamin erhielten wir aus (1) erstmals N-Alkyl-formiminomethylester [(3), R=CH₃: n_D²⁰ = 1,3875, Kp 47 bis 49 °C; R=C₂H₅: n_D²⁰ = 1,3881, Kp 61–63 °C]. Die neuen Verbindungen müssen vorsichtig gehandhabt werden.

(1) und prim. aliphatische Amine ergeben die bisher ebenfalls nicht bekannten unsymmetrischen N.N'-Dialkyl-formamidinium-methylsulfate [(4), R' = C₂H₅, R = CH₃: n_D²⁰ = 1,4556; Pikrat Fp 111–112 °C; R' = n-C₄H₉, R=CH₃: n_D²⁰ = 1,4554; R' = C₆H₁₁, R=C₂H₅: n_D²⁰ = 1,4813]. Daraus lassen



sich unter milden Bedingungen die freien Amidine gewinnen, die sich bei höheren Temperaturen in die symmetrischen Amidine umlagern.

Eingegangen am 5. Juli 1963 [Z 540]

[1] Umsetzungen von Formamid und N,N-disubstituierten Formamiden mit Dialkylsulfaten vgl. *H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm u. H. Keck*, Chem. Ber. 92, 329, (1959); *H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen*, ibid. 96, 1351 (1963).

[2] *G. Simchen*, Dissertation, TH Stuttgart 1962; *E. C. Taylor u. W. A. Ehrhardt*, J. org. Chemistry 28, 1108 (1963).

[3] *J. W. Cornforth*: The Chemistry of Penicillin. Princeton University Press, Princeton, N. J., 1949, S. 851.

[4] *J. Ugi u. R. Meyr*, Chem. Ber. 93, 239 (1960); *J. Hagedorn u. H. Tönjes*, Pharmazie 12, 570 (1957).