Chem. Ber. **101**, 1885—1888 (1968)

Hellmut Bredereck, Franz Effenberger, Theodor Brendle[1] und *Herbert Muffler*[2]

Orthoamide, V[3]

Synthese von Tris-dialkylamino-methanen

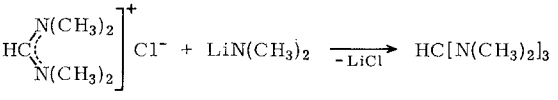
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 5. Dezember 1967)

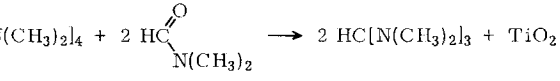
Die Synthese von Tris-dialkylamino-methanen (**1**—**4**) aus *N.N.N'.N'*-Tetraalkyl-formamidinium-Salzen und Alkalidialkylamiden wird beschrieben.

In der Reihe der Tris-amino-methane sind bisher lediglich die von *Bredereck* und Mitarbb.[4] synthetisierten Tris-acylamino-methane $HC(NHCOR)_3$ bekannt sowie die von *Clemens* und *Emmons*[5] beschriebenen Tris-[*N*-alkyl-anilino]-methane.

Nachdem mehrere Versuche einer Synthese von Tris-alkylamino-methanen gescheitert waren[6–8], gelang uns 1964 erstmals die Darstellung des Tris-dimethylamino-methans aus *N.N.N'.N'*-Tetramethyl-formamidinium-chlorid und Lithium-dimethylamid[9].



Weingarten und *White*[10] beschrieben 1966 ebenfalls die Synthese von Tris-dimethylamino-methan aus Titan-tetrakis-dimethylamid und Dimethylformamid



---

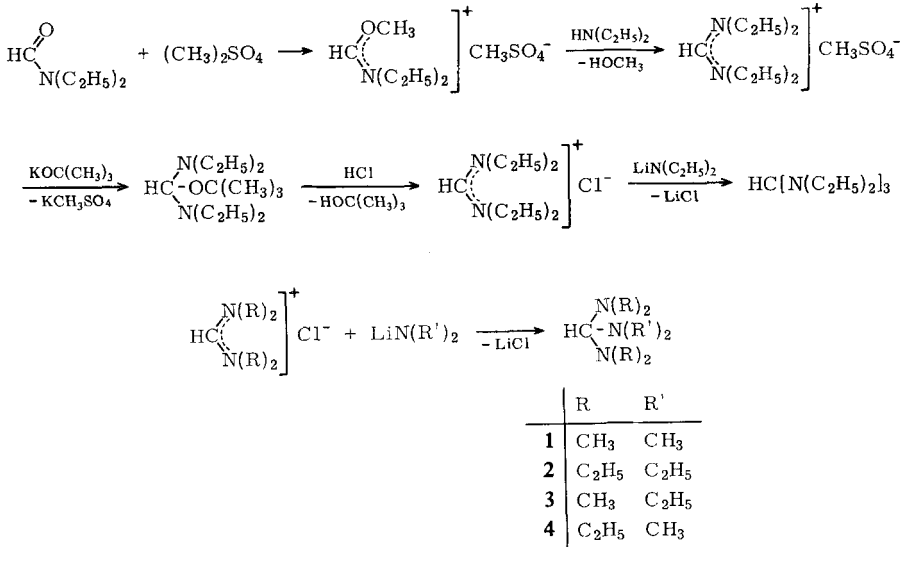
1) *Th. Brendle*, Dissertat., Univ. Stuttgart 1967.
2) *H. Muffler*, Diplomarb., Univ. Stuttgart 1967.
3) IV. Mitteil.: *H. Bredereck, G. Simchen* und *S. Rebsdat*, Chem. Ber. **101**, 1872 (1968), vorstehend.
4) *H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm* und *H. Keck*, Chem. Ber. **92**, 329 (1959); *H. Bredereck, R. Gompper, F. Effenberger, H. Keck* und *H. Heise*, ebenda **93**, 1398 (1960); *H. Bredereck, F. Effenberger* und *H. J. Treiber*, ebenda **96**, 1505 (1963).
5) *D. H. Clemens* und *W. D. Emmons*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2588 (1961); *D. H. Clemens, E. Y. Shropshire* und *W. D. Emmons*, J. org. Chemistry **27**, 3664 (1962).
6) *H. Böhme* und *F. Soldan*, Chem. Ber. **94**, 3109 (1961).
7) *H. Baganz* und *L. Domaschke*, Chem. Ber. **95**, 2095 (1962).
8) *S. Hünig*, Angew. Chem. **76**, 400, bes. 409 (1964).
9) *H. Bredereck* (Erf. *H. Bredereck, F. Effenberger* und *Th. Brendle*), Dtsch. Bundes-Pat. 1217391 v. 30. 9. 1964; *H. Bredereck, F. Effenberger* und *Th. Brendle*, Angew. Chem. **78**, 147 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 132 (1966).
10) *H. Weingarten* und *W. A. White*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 850 (1966).

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Synthese weiterer Tris-dialkylamino-methane.

Im Rahmen der Synthese des Tris-dimethylamino-methans variierten wir einmal das Kation im Alkalidialkylamid (Lithium und Natrium) und zum anderen das Anion im Tetramethyl-formamidinium-Salz (Chlorid, Methylsulfat und Perchlorat). Außerdem führten wir die Umsetzung des *N.N.N'.N'*-Tetramethyl-formamidinium-chlorids sowohl in flüssigem Dimethylamin mit Lithium bei —20° als auch mit Lithiumdimethylamid in absol. Äther bei —10° durch, stets unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Reinstickstoff. In jedem Fall wurde Tris-dimethylamino-methan in 55 bis 70proz. Ausbeute erhalten.

Tris-diäthylamino-methan erhielten wir durch Umsetzung von *N.N.N'.N'*-Tetraäthyl-formamidinium-chlorid mit Lithiumdiäthylamid. Wir synthetisierten das Tetraäthyl-formamidinium-chlorid aus *N.N.N'.N'*-Tetraäthyl-formamidinium-methylsulfat durch Umsetzen mit Kalium-tert.-butylat in Äther und Versetzen des gebildeten Aminalesters (Bis-diäthylamino-tert.-butyloxy-methan) mit ätherischer HCl. Diese Methode eignet sich auch zur Synthese von *N.N.N'.N'*-Tetramethyl-formamidinium-chlorid.

Die analoge Umsetzung von *N.N.N'.N'*-Tetramethyl-formamidinium-chlorid mit Lithiumdiäthylamid bzw. von *N.N.N'.N'*-Tetraäthyl-formamidinium-chlorid mit Lithiumdimethylamid führte zu den gemischten Tris-dialkylamino-methanen **3** und **4**.



	R	R'
1	CH_3	CH_3
2	C_2H_5	C_2H_5
3	CH_3	C_2H_5
4	C_2H_5	CH_3

Bei den Tris-dialkylamino-methanen handelt es sich um wasserklare, luftempfindliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft über Gelb nach Rot bis Dunkelbraun verfärben. Die Struktur und Reinheit der erhaltenen Verbindungen wurde durch Analyse und NMR-Spektren nachgewiesen (Tab.).

NMR-Spektren von Tris-dialkylamino-methanen

	δ_{TMS} ppm				Protonenverhältnisse aus den Integralen
	$H-C[NR_2]_3$	$-N-\overset{H}{\underset{H}{C}}-CH_3$	$-N-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$	$-N-CH_2-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$	
2	3.8	2.68	—	0.99	1 : 12 : 18
3	3.17	2.72	2.21	0.99	1 : 4 : 12 : 6
4	3.47	2.68	2.21	0.99	1 : 8 : 6 : 12

Beschreibung der Versuche

N.N.N'.N'-Tetraäthyl-formamidinium-chlorid

a) *N.N.N'.N'-Tetraäthyl-formamidinium-methylsulfat:* 300 g *Diäthylformamid* und 375 g *Dimethylsulfat* erwärmt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren 4 Stdn. auf 50°, läßt das erhaltene gelbe Öl unter Rühren bei Raumtemp. einer Lösung von 330 g *Diäthylamin* in 1 *l* Benzol zutropfen, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, trennt die benzol. Schicht ab und äthert den Rückstand 6—8 mal aus. Das als rotes Öl anfallende *Methylsulfat* wird zur Entfernung der Ätherreste i. Vak. erwärmt, Ausb. 688 g (93%).

b) *Bis-diäthylamino-tert.-butyloxy-methan:* Einer Suspension von 45.0 g *Kalium-tert.-butylat* in 300 ccm absol. Äther läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 30 Min. 107.2 g *N.N.N'.N'-Tetraäthyl-formamidinium-methylsulfat* zutropfen, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, filtriert und fraktioniert das Filtrat i. Vak. über eine 30-ccm-Vigreux-Kolonne, Ausb. 49.0 g (47%), Sdp.$_{12}$ 84—89°.

c) *N.N.N'.N'-Tetraäthyl-formamidinium-chlorid:* Zu 49.0 g *Bis-diäthylamino-tert.-butyloxy-methan* in 150 ccm Äther läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlen mit Eis/Kochsalz langsam eine Lösung von 7.75 g *Chlorwasserstoff* in 200 ccm absol. Äther tropfen. Anschließend wird die noch kalte Suspension sofort unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Die extrem hygroskopischen farblosen Kristalle werden i. Vak. getrocknet, Ausb. 30.0 g (77%.)

$C_9H_{21}N_2]Cl$ (192.7) Ber. C 56.07 H 10.98 Cl 18.39 N 14.53
Gef. C 55.80 H 11.01 Cl 18.53 N 14.22

Alle nachfolgenden Umsetzungen werden unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Reinstickstoff durchgeführt.

Tris-dimethylamino-methan (**1**)

a) 3.5 g fein geschnittenes *Lithium* werden in 250 ccm flüssiges *Dimethylamin* bei −20° eingetragen. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei −20° gibt man 34.1 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-formamidinium-chlorid*[11] bei −20° zu, rührt 24 Stdn. bei −20°, läßt das überschüss. Dimethylamin bei Raumtemp. verdampfen, versetzt den Rückstand mit absol. Äther, filtriert unter Stickstoff die ausgefallenen Salze ab, destilliert zunächst bei Normaldruck aus dem Filtrat den Äther ab und dann den Rückstand i. Wasserstrahlvak. Ausb. 24.3 g (67%) **1**, Sdp.$_{12}$ 42—43°, Lit.[9]: Sdp.$_{12}$ 42—43°, n_D^{23} 1.4349[12].

$C_7H_{19}N_3$ (145.2) Ber. C 57.88 H 13.19 N 28.93 Gef. C 57.58 H 13.16 N 28.29

---

[11] *Z. Arnold*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 760 (1959).

[12] *J. H. Bredereck*, Diplomarb., Techn. Hochschule Stuttgart 1966.

b) Zu einer Aufschlämmung von *Lithiumdimethylamid* — dargestellt aus 15.2 g *Lithium*, 137.0 g *n-Butylbromid* und 180.0 g *Dimethylamin* in 600 ccm absol. Äther nach l.c.[13,14] — gibt man bei −10° (Innentemp.) 68.0 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-formamidinium-chlorid* auf einmal zu, rührt bei 0 bis +5° noch ca. 24 Stdn., destilliert aus dem Dreihalskolben den Äther bei Normaldruck ab und anschließend i. Wasserstrahlvak. bei Sdp.$_{12}$ 40—43° 51.0 g Rohprodukt (zwischen Destillationsapparatur und Woulffscher Flasche wird ein Trockenturm mit Kaliumhydroxid geschaltet), das nochmals über eine Einstichkolonne destilliert wird. Ausb. 46.0 g (63%) **1**, Sdp.$_{12}$ 42—43°.

c) Aus 3.5 g *Lithium* in 250 ccm flüssigem *Dimethylamin* und 50.0 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-formamidinium-perchlorat*[11] erhält man bei −20°, wie unter a) beschrieben (das Perchlorat gibt man innerhalb 15 Min. portionsweise zu), 23.0 g (63%) **1**, Sdp.$_{740}$ 145—146°.

d) 33.5 g *Natriumdimethylamid*[15] werden in einer Lösung von 90.0 g *Dimethylamin* in 600 ccm absol. Äther aufgeschlämmt, bei −10° Innentemp. gibt man 68.5 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-formamidinium-chlorid* auf einmal zu, rührt noch 15 Stdn. bei Raumtemp., destilliert den Äther bei Normaldruck ab und anschließend i. Wasserstrahlvak. 51.0 g (70%) **1**, Sdp.$_{12}$ 40—43°.

e) Zu 20.4 g *Lithiumdimethylamid* in ca. 250 ccm absol. Äther läßt man 42.4 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-formamidinium-methylsulfat*[16] bei −10° Innentemp. zutropfen, rührt anschließend 12 Stdn. bei Raumtemp., destilliert aus dem Reaktionsgefäß zunächst den Äther bei Normaldruck ab, dann das *Tris-dimethylamino-methan* (**1**) i. Wasserstrahlvak. Ausb. nach erneuter Destillation über eine kurze Einstichkolonne 16.5 g (55%), Sdp.$_{12}$ 39—40°.

Tris-diäthylamino-methan (**2**): Aus 4.3 g *Lithium* in 100 ccm absol. Äther, 34.3 g *n-Butylbromid*, 18.2 g *Diäthylamin* und 38.5 g *N.N.N'.N'-Tetraäthyl-formamidinium-chlorid* erhält man, wie bei **1** unter b) beschrieben, nach der zweiten Destillation 11.9 g (26%) **2** als wasserklare Flüssigkeit vom Sdp.$_{12}$ 106—107°, n_D^{20} 1.4547, Lit.[17]: Sdp.$_{13}$ 99—100°, n_D^{20} 1.4545.

$C_{13}H_{31}N_3$ (229.4) Ber. C 68.06 H 13.62 N 18.32 Gef. C 67.95 H 13.84 N 18.11

Bis-dimethylamino-diäthylamino-methan (**3**): Aus 4.3 g *Lithium* in 100 ccm absol. Äther, 34.3 g *n-Butylbromid*, 18.2 g trockenem *Diäthylamin* und 27.3 g *N.N.N'.N'-Tetramethyl-formamidinium-chlorid* erhält man, wie bei **1** unter b) beschrieben, nach dreimaliger Destillation 14.7 g (42%) **3** vom Sdp.$_{12}$ 66—68°, n_D^{20} 1.4531.

$C_9H_{23}N_3$ (173.3) Ber. C 62.37 H 13.38 N 24.25 Gef. C 62.57 H 13.19 N 24.25

Dimethylamino-bis-diäthylamino-methan (**4**): Aus 4.3 g *Lithium* in 100 ccm absol. Äther, 34.3 g *n-Butylbromid*, 18.0 g trockenem *Dimethylamin* und 38.5 g trockenem *N.N.N'.N'-Tetraäthyl-formamidinium-chlorid* erhält man entsprechend 14.9 g (37%) **4** vom Sdp.$_{12}$ 86°, n_D^{20} 1.4490.

$C_{11}H_{27}N_3$ (201.3) Ber. C 65.61 H 13.51 N 20.87 Gef. C 65.21 H 13.25 N 20.77

---

13) *H. Gilman, J. A. Beel, C. G. Brannen, M. W. Bullock, G. E. Dunn* und *L. S. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1499 (1949).
14) *A. C. Cope, H. H. Lee* und *H. E. Petree*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2850 (1958).
15) *H. Bredereck, F. Effenberger* und *R. Gleiter*, Angew. Chem. **77**, 964 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 951 (1965).
16) *H. Bredereck, F. Effenberger* und *G. Simchen*, Chem. Ber. **98**, 1078 (1965).
17) *H. Bredereck, G. Simchen* und *H. U. Schenck*, Chem. Ber., im Druck.

[535/67]