BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT 1 156 779

DBP 1 156 779
KL. 12 o 16
INTERNAT. KL. C 07 c

ANMELDETAG: 27. DEZEMBER 1961
BEKANNTMACHUNG DER ANMELDUNG UND AUSGABE DER AUSLEGESCHRIFT: 7. NOVEMBER 1963
AUSGABE DER PATENTSCHRIFT: 8. JUNI 1966

WEICHT AB VON AUSLEGESCHRIFT
1 156 779
(B 65348 IV b / 12 o)

Verfahren zur Herstellung von Komplexverbindungen aus Carbonsäureamiden und Dialkylsulfaten

Patentiert für:
Dr. phil. Hellmut Bredereck, Stuttgart

Dr. phil. Hellmut Bredereck,
Dr. Franz Effenberger, Stuttgart,
und Dipl.-Chem. Gerhard Simchen, Ludwigsburg,
sind als Erfinder genannt worden

1

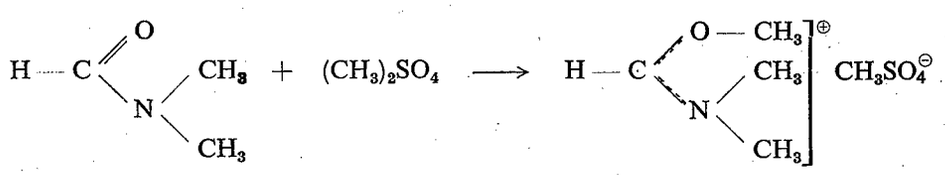
N,N-disubstituierte Carbonsäureamide lassen sich mit Säurechloriden, wie Phosphoroxychlorid, Phosgen, in reaktionsfähige O-Acylkomplexverbindungen überführen (vgl. Houben—Weyl, »Methoden der organischen Chemie«, Bd. VII/I, S. 29; H. Bredereck, R. Gompper, G. Theilig und G. v. Schuh, Angewandte Chemie, Bd. 71, 1959, S. 771 und 772; H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angewandte Chemie, Bd. 72, 1960, S. 836 bis 845). Eine O-Alkylierung N,N-disubstituierter Carbonsäureamide erreichten H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt, J. Spille (vgl. Chemische Berichte, Bd. 89, 1956, S. 2060 bis 2079), bei der Umsetzung von Carbonsäureamiden mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat. Bei dieser Umsetzung kommt der stabilisierenden Wirkung des BF_4-Anions auf die Komplexverbindung eine besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun gefunden, daß man durch Umsetzen von 1 Mol eines N,N-disubstituierten Carbonsäureamids (Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, Diäthylbutyramid, Dimethylbenzamid) mit 1 Mol Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur bis zu 120° C gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungs-

2

mittels auf einfache Weise reaktionsfähige O-Alkylkomplexverbindungen der Carbonsäureamide erhalten kann.

Die Umsetzung verläuft z. B. nach folgendem Reaktionsschema



Der Ablauf der Umsetzung kann an der Änderung des Brechungsindex oder der Änderung der Löslichkeit verfolgt werden.

Die Bildung der neuen Komplexverbindungen war im Hinblick auf die wesentlich geringere stabilisierende Wirkung des Alkylsulfatanions nicht zu erwarten gewesen.

Die neuen Komplexverbindungen sind in ihren Umsetzungen mit den Dimethylamino-äthoxy-fluoroborat-Komplexverbindungen sowie mit den Carbonsäureamid-Säurechlorid-Komplexverbindungen vergleichbar. Sie setzen sich mit nucleophilen Verbindungen, z. B. mit Alkoholaten zu Säureamidacetalen, mit Aminen zu Amidinen, mit CH-aciden Verbindungen zu Aminomethylenverbindungen um.

Die Vorteile der neuen Komplexverbindungen sind mannigfaltiger Art. Die Herstellung und Handhabung der neuen Komplexverbindungen ist zum Unterschied von den bisher bekannten Komplexverbindungen durch ihre Unempfindlichkeit gegenüber Wasser erleichtert und vereinfacht.

Sie lassen sich auch ohne Lösungsmittel leicht herstellen. Während die bisher beschriebenen Komplexverbindungen nur in indifferenten Lösungsmitteln herstellbar und beständig sind, lassen sich die neuen Komplexverbindungen sogar in Alkoholen herstellen, ohne daß eine Umsetzung mit dem Lösungsmittel erfolgt. Damit ergeben sich mehr Möglichkeiten für die Durchführung von Umsetzungen im homogenen Mittel, nicht zuletzt im Hinblick auf die Löslichkeit des Reaktionsteilnehmers. Ein weiterer entscheidender Unterschied der neuen Komplexverbindungen gegenüber den bisher bekannten besteht darin, daß, abgesehen von der Herstellung, auch die weiteren Umsetzungen in Alkohol, gegebenenfalls unter Zusatz von Alkoholat oder einem tertiären Amin, durchgeführt werden können.

Abgesehen von diesen technischen Vorteilen bietet die Verwendung von Dialkylsulfat an Stelle von Triäthyl-oxonium-fluoroborat zur Herstellung von O-Alkylkomplexverbindungen auch kostenmäßig, nicht zuletzt auch durch die Einsparung von Arbeitszeit, einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil.

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren der Erfindung.

Beispiel 1

73,1 g (1 Mol) Dimethylformamid und 126,1 g (1 Mol) Dimethylsulfat werden zusammen 2 bis 3 Stunden auf 80 bis 90° C erwärmt oder 48 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen.

Es bildet sich ein in Wasser und Chloroform leicht lösliches in Benzol und Äther schwerlösliches, zähes Öl.

Die Ausbeute beträgt 199,2 g.

Beispiel 2

73,1 g (1 Mol) Dimethylformamid und 154,2 g (1 Mol) Diäthylsulfat werden zusammen 18 Stunden auf 80 bis 90° C erhitzt. Man schüttelt die Reaktionsmischung anschließend zur Abtrennung der nicht umgesetzten Ausgangsprodukte dreimal mit Äther aus und destilliert den in der entstandenen Komplexverbindung noch verbliebenen Äther im Vakuum ab. Die erhaltene Komplexverbindung ist schwerlöslich in Äther und Benzol, leichtlöslich in Wasser.

Die Ausbeute beträgt 211 g.

Beispiel 3

14,3 g (0,1 Mol) Diäthylbutyramid und 12,6 g (0,1 Mol) Dimethylsulfat werden zusammen 8 Stunden auf 110° C erhitzt. Danach werden die in Äther leichtlöslichen Ausgangsprodukte durch dreimaliges Ausschütteln abgetrennt und die in der Komplexverbindung noch verbliebenen Spuren Äther durch Abdestillieren im Vakuum entfernt. Man erhält ein in Wasser leichtlösliches Öl.

Die Ausbeute beträgt 17,5 g.

Beispiel 4

Zu 36,5 g (0,5 Mol) Dimethylformamid, gelöst in 100 ccm Äthanol, tropft man bei 60° C unter Rühren innerhalb von 1½ Stunden 63 g (0,5 Mol) Dimethylsulfat. Danach wird die Mischung noch weitere 3 Stunden bei 60° C gerührt. Die Ausbeutebestimmung erfolgt durch Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Äther, wobei die Komplexverbindung als in Äther schwerlösliches Öl zurückbleibt. Das Öl wird nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Schichten getrennt und die in der Komplexverbindung verbliebenen Spuren Äther durch Abdestillieren im Vakuum entfernt.

Die Ausbeute beträgt 84,6 g.

Beispiel 5

14,9 g (0,1 Mol) N,N-Dimethylbenzamid und 12,6 g (0,1 Mol) Dimethylsulfat werden 4 Stunden auf 80° C erhitzt. Man erhält ein farbloses, in Wasser leichtlösliches Öl.

Die Ausbeute beträgt 27,5 g.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Komplexverbindungen aus Carbonsäureamiden und Dialkylsulfaten, **dadurch gekennzeichnet,** daß man 1 Mol eines N,N-disubstituierten Carbonsäureamids mit 1 Mol Dimethyl- oder Diäthylsulfat bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur bis zu 120° C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösungsmittels, umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Dissertation H. Rempfer, T. H. Stuttgart, 1957, S. 26;
Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 333, 1904, S. 289 bis 295;
Chemical Abstracts, Bd. 53, 1959, Spalte 2096 f.;
Chemische Berichte, Bd. 92, 1959, S. 329 bis 331 und 843;
Journal of the American Chemical Society, Bd. 81, 1959, S. 5428;
Journal of Organic Chemistry, Bd. 26, 1961, S. 644;
Journal für praktische Chemie, Bd. 154, 1939, S. 109.

309 747/400 10. 63
(609 593/480 6. 66)