

Orthoamide. LIV [1]

Beiträge zur Chemie azavinyloger Orthoamid-Derivate der Ameisensäure

Willi Kantlehner* und Michael Hauber

Stuttgart, Institut für Organische Chemie der Universität

Erwin Haug, Claus Schallenmüller und Claudia Regele

Aalen, Fachbereich Chemie/Organische Chemie der Fachhochschule

Eingegangen am 26. Juni 2000

Herrn Professor Dr. Richard Neidlein zum 70. Geburtstag gewidmet

Orthoamides. LIV. Contributions to the Chemistry of Azavinylogous Orthoformic Acid Amide Derivatives

Keywords: Carbenes, Halogens, Heterocycles, Azavinylogous carbenes, Azavinylogous orthoamides

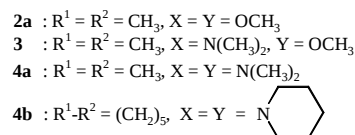
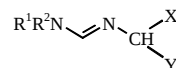
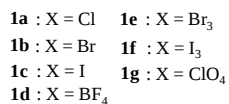
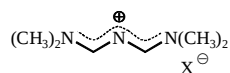
Abstract. The azavinylogous amination ester **3** reacts with primary amines to give amidines **5** and **6**. In the reaction of **3** with aniline the azavinylogous amidine **7** is produced additionally to the amidine **5c**. Ethylenediamine is formylated at both aminogroups, the bis-amidine **8** thus formed is transformed to the salts **9a,b**. Benzoxazole and benzimidazole can be prepared from **3** and *o*-aminophenol and *o*-phenylenediamine, resp. Carboxylic acid amides, urea, thiourea, aromatic acid hydrazides **17** and the sulfonylhydrazide **19** are formylated by **3** at nitrogen to give *N*-acylated formamidines **14**, **16**, **18**, **20**.

From **3** and aliphatic acid hydrazides **17** and alkylhydrazines, resp., can be obtained 1,2,4-triazole **21** and 1-alkyl-1,2,4-triazoles **22a,b**, resp. *N,N*-Dimethylcyanacetamide (**32**) reacts with **3** and the orthoamide **4a**, resp., to give a mixture of the formylated compound **34** and the amidine **33**. The reaction conditions are of low influence on the ratio in which **33** and **34** are formed. The orthoamide **4b** and **32** react to afford a mixture of the amidine **35** and the enamine **36**. Hydrogen-sulfide acts on **3** giving *N,N*-dimethylthioformamide (**37**). From **3** and 1-alkynes **41** can be prepared the amidines **42**.

Hydrolysis of **42b** affords phenylpropionaldehyde (**43**). The alkylation of the amination ester **3** gives rise to the formation of vinylogous amidinium salts **1c** and **1d**, resp., additionally is formed the amide acetal **2a**. The salt **1d** can also be prepared from **3** and borontrifluoride-ether. Iodide reacts with *N,N*-dimethylformamide acetals **12a,b** in an unclear, complicated manner giving orthoesters **53**, *N,N*-dimethylformamide, alkyl iodides, alcohols, ammonium iodides **46** and carbondioxide. The action of halogens on **3** affords the salts **1a,b,c,e,f** depending on the chosen stoichiometric ratio. Aromatic aldehydes are suited for trapping azavinylogous carbenes formed on thermolysis of **3**; 1,3-oxazoles **69** are the reaction products. From **3** and propionaldehyde the amidine **65** can be obtained with low yield. Carbonyl disulfide transforms **3** to the azavinylogous salt **66**. The preparation of the azavinylogous orthoamide **4a** is described. The thermolysis of **3** and **4a**, resp., gives rise to the formation of the triaminopyrimidine **67**. Treatment of **1a** with lithium diisopropylamide affords the triaminopyrazine **68**, which can also be obtained by thermolysis of **3** in the presence of sodium hydride. Azavinylogous carbenes are thought to be the intermediates.

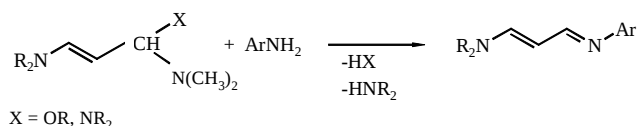
Gold berichtete im Jahr 1960 über eine einfache Synthese azavinyloger Formamidiniumsalze aus Cyanurchlorid und *N,N*-Dialkylformamiden sowie über die Darstellung eines Azavinylogen des *N,N*-Dimethylformamidacetals [2].

Der Bildungsmechanismus der azavinylogenen Formamidiniumsalze wurde aufgeklärt [3–5]; dabei wurde eine Reihe weiterer Synthesen für derartige Salze gefunden. Die Chemie der azavinylogenen Formamidiniumsalze wurde auch schon zusammenfassend behandelt [6]. Im Rahmen unserer Arbeiten über Orthoamide und Imidiniumsalze haben wir immer wieder auch über Formamidiniumsalze **1** und azavinyloge Orthoameisensäurederivate **2–4** berichtet [7a–h]:

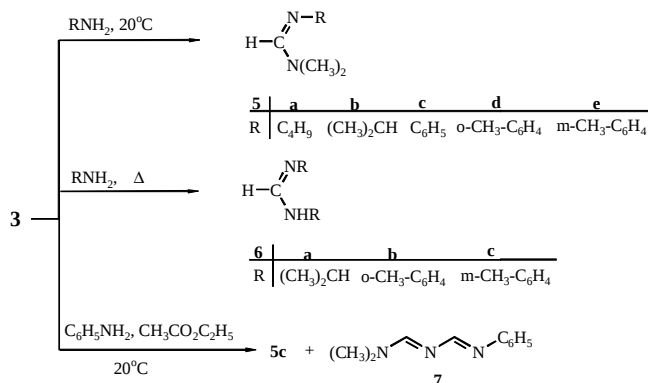


Während über Reaktionen vinyloger [8] und azavinyloger [2, 7a,f,i] Orthoamid-Derivate mit CH₂-aciden Verbindungen Arbeiten vorliegen, sind nur wenige Untersuchungen [8b] über entsprechende Umsetzungen mit NH₂-aciden Verbindungen bekannt. Danach reagieren primäre aromatische Amine mit vinylogenen Orthoami-

den der Ameisensäure zu vinylloger Formamidinen [8b]. Entsprechende Umsetzungen mit Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure sind schon länger bekannt und wurden in mehreren Übersichtsarbeiten zusammengefasst [9].

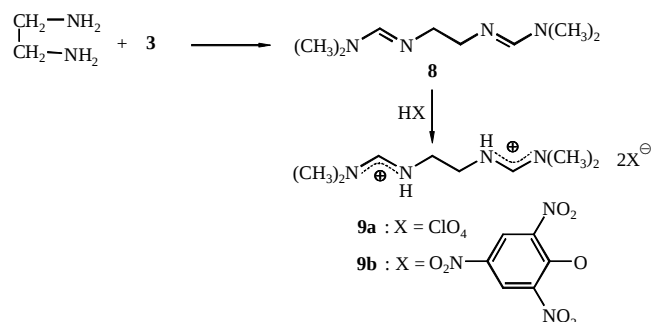


Butylamin bzw. Isopropylamin reagieren bei Raumtemperatur mit dem Aminoester **3** sowohl in Substanz als auch in abs. THF zu den *N,N,N'*-trisubstituierten Formamidinen **5a,b**. Erhitzt man das Orthoamid **3** in überschüssigem Isopropylamin, so erhält man neben **5b** noch das *N,N'*-Diisopropylformamidin (**6a**).



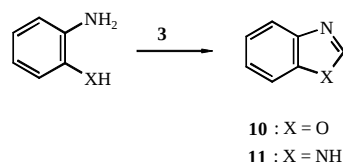
In Essigester entsteht aus Anilin und dem Aminoester **3** das Amidin **5c** und dessen Azavinylloges **7**. Setzt man **3** mit *o*- bzw. *m*-Toluidin in siedendem Tetrahydrofuran im Stoffmengenverhältnis 1:2 um, so erhält man die Amidine **5d**, **6b** bzw. **5e** und **6c**. Erhitzt man **3** mit den Toluidinen ohne Lösungsmittel im Stoffmengenverhältnis 1:4, so erhält man die Amidine **5d** bzw. **5e** mit guten Ausbeuten.

Ethylendiamin reagiert in siedendem Tetrahydrofuran mit **3** (Stoffmengenverhältnis 1:1) zu dem Bis-form-

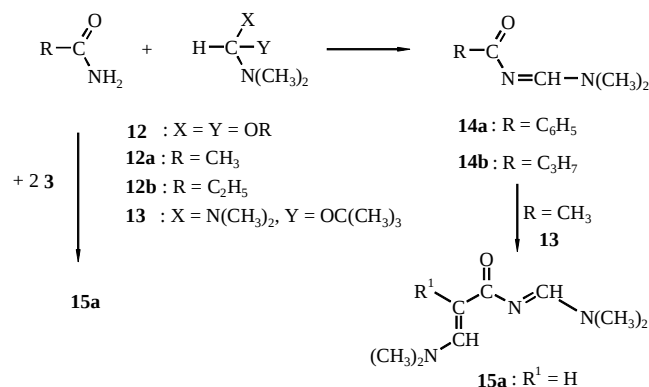


amidin **8**. Die Substanz ist stark hygroskopisch, eine voll befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. Zufriedenstellende Elementaranalysen lieferten das aus **8** hergestellte Perchlorat **9a** bzw. Pikrat **9b**.

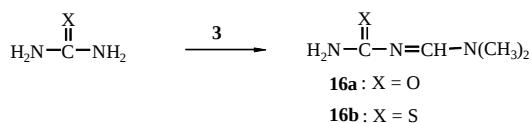
Der Aminoester **3** überführt *o*-Aminophenol bzw. *o*-Phenylendiamin mit Ausbeuten von 56–67 bzw. 68% in Benzoxazol (**10**) bzw. Benzimidazol (**11**).



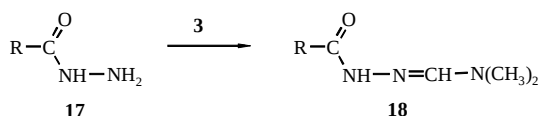
Über die zu *N*-Acyl-formamidinen führenden Umsetzungen von Dimethylformamidacetalen **12** mit Carbonsäureamiden liegt eine Reihe von Arbeiten vor, die in mehreren Übersichtsartikeln referiert wurden [9]. Auch in der Patentliteratur sind solche Reaktionen mehrfach beschrieben [10, 11]. Die Umsetzung von *tert*-Butylaminoester **13** mit primären aliphatischen Carbonsäureamiden führt zunächst zu *N*-Acylformamidinen **14**, die durch weiteres **13** in α -Stellung zur Carbonylgruppe formyliert werden, wobei die Kondensationsprodukte **15** entstehen [12].



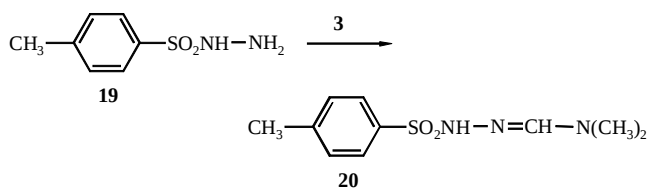
Prinzipiell gleich verlaufen die Umsetzungen primärer Carbonsäureamide mit **3**. Benzamid bzw. Butyramid liefern bei der Einwirkung von 1 mol **3** die *N*-Acylformamidine **14a,b** mit guten Ausbeuten. Setzt man Acetamid mit 2 mol **3** um, so erhält man das Acrylamid-Derivat **15a** (Ausb. 78%). Bei der Einwirkung von **3** auf Harnstoff bzw. Thioharnstoff entstehen die Amidine **16a,b**. Die Reaktion bildet eine weitere Parallele zu den Umsetzungen der entsprechenden Orthoamide **12**, die ebenfalls zu **16a,b** führen [13].



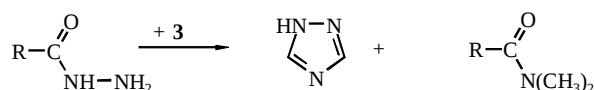
Acyl- bzw. Thioacylhydrazine [7, 14 – 16] und Sulfonsäurehydrazide [10, 17] werden durch Orthoamide **12** an der NH_2 -Gruppe formyliert. Entsprechend, jedoch mit mäßigen Ausbeuten, verlaufen die Umsetzungen des Aminalesters **3** mit den Hydraziden **17**, **19** zu den Amidinen **18**, **20**.



17, 18	a	b	c	d
R	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	$m\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$
17, 18	e	f		
R	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	$m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$		

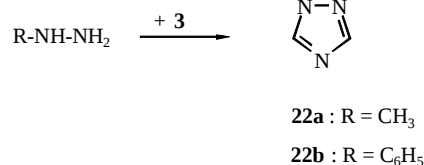


Aus den aliphatischen Carbonsäurehydraziden **17g,h** und **3** entsteht dagegen 1,2,4-Triazol (**21**) und das entsprechende *N,N*-Dimethylcarbonsäureamid. 1-Substituierte 1,2,4-Triazole **22** bilden sich bei der Umsetzung von Methyl- bzw. Phenylhydrazin mit **3**.



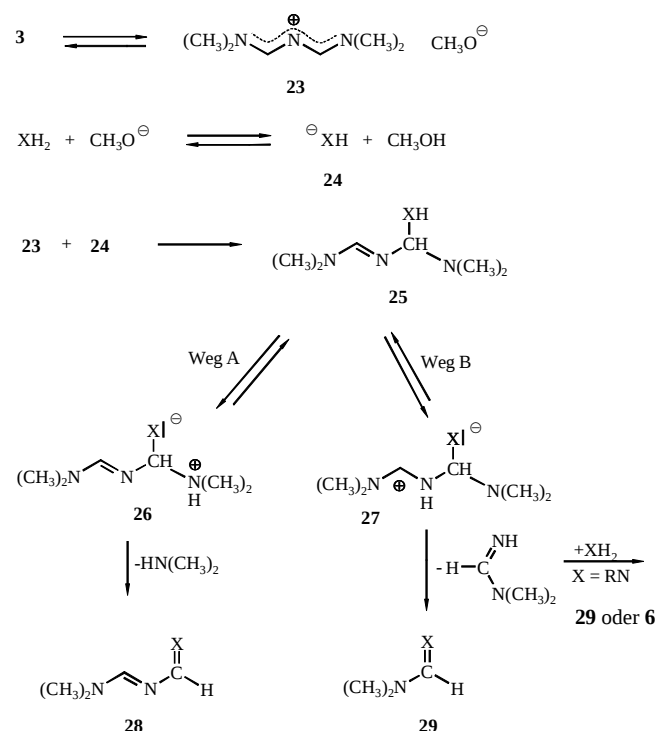
17g : R = CH_3

17h : R = C_2H_5



Bei Umsetzungen von CH_2 -aciden Verbindungen mit dem Aminalester **3** konkurriert in vielen Fällen die Formylierung mit der azavinylogenen Formylierung [7f]. Dies

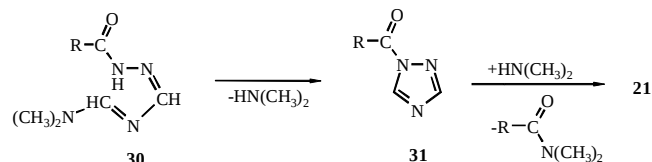
ist verständlich, wenn man für die Reaktionen einen Ablauf zugrunde legt, der einem Mechanismus entspricht, wie er bei Kondensationsreaktionen der Orthoamide **12**, **13** allgemein akzeptiert ist [7]. Danach sollte **3** mit Methylat und azavinylogenen Formamidiniumionen **23** im Gleichgewicht stehen. Die Alkoholationen deprotonieren die XH_2 -acide Komponente, wobei Anionen **24** entstehen, die sich mit dem Kation **23** zum Addukt **25** vereinigen. Durch Umprotonierung können alternativ die Zwischenstufen **26** (Weg A) bzw. **27** (Weg B) entstehen. Durch Abspaltung von Dimethylamin aus **26** bzw. *N,N*-Dimethylformamidin aus **27** bilden sich die azavinylogenen bzw. einfach formylierten Produkte **28** bzw. **29**. Bei den analog verlaufenden Umsetzungen primärer Amine (X = R-N) ist zu beachten, dass diese auch mit dem abgespaltenen *N,N*-Dimethylformamidin zu Amidinen **29** bzw. **6** reagieren können.



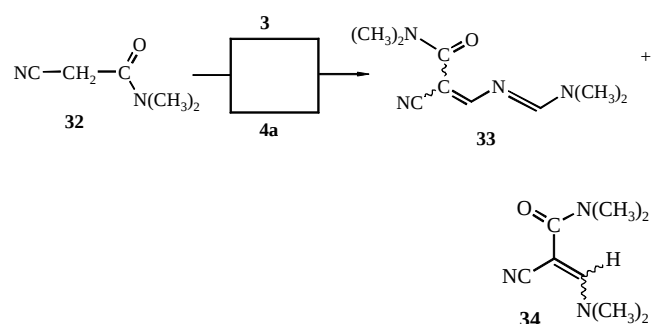
Schema 1 Wahrscheinlicher Verlauf der Kondensation von XH_2 -aciden Verbindungen mit dem azavinylogenen Aminalester **3**

Gegenwärtig ist nicht klar, welche Faktoren bestimmen, ob bei der Umsetzung von **3** mit XH_2 -aciden Verbindungen überwiegend Weg A oder B beschriftet wird. Jedenfalls reagiert **3** aber mit NH_2 -aciden Verbindungen unter den angewendeten Bedingungen überwiegend nach Weg B. Lediglich das Entstehen von **7** und die Bildung der Triazole **21**, **22** weisen auf den Reaktionsweg A hin. Die Triazolbildung wird sich über Kondensationsprodukte vom Typ **30** vollziehen. Die daraus ent-

stehenden 1-Acyltriazoole **31** werden durch das abgespaltene Dimethylamin deacyliert, wobei das Triazol **21** entsteht.



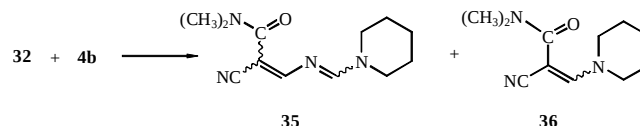
Bei den aus Methyl- bzw. Phenylhydrazin und **3** entstehenden, zu **30** analogen Kondensationsprodukten findet Cyclisierung zu den 1-substituierten Triazolen **22** statt. Die Bildung von Triazolen vom Typ **22** aus dem Salz **1** und Alkylhydrazinen wurde von Gold [2] in gleicher Weise gedeutet. Im Zusammenhang mit der Frage, inwieweit der Verlauf der Kondensation in Richtung auf die Produkte **28** oder **29** gesteuert werden kann, haben wir anhand der Umsetzung von Cyanessigsäuredimethylamid (**32**) mit **3** bzw. mit dem vinylogenen Orthoamid **4a** ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht, welchen Einfluss die Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Aktivoren) auf die Produktverteilung **33/34** haben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.



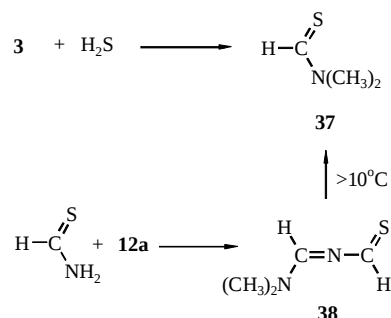
In aprotischen Lösungsmitteln beträgt das Stoffmengenverhältnis **33:34** grob 80:20 mit relativ geringer Schwankungsbreite (Versuche 1, 11, 16, 20, 1', 11'). In Methanol dagegen verläuft die Reaktion wesentlich weniger selektiv. Das Stoffmengenverhältnis **33:34** beträgt 50:50 (Versuch 22). Temperaturerniedrigung scheint die Bildung von **34** zu begünstigen. Wie zu erwarten, wird die Selektivität der Reaktion bei Temperaturerhöhung vermindert (vgl. Versuche 2 und 10) und kann sogar dazu führen, dass überwiegend **34** gebildet wird (vgl. Versuche 16 und 19). Ein Zusatz von Trimethylborat verbessert fast immer die Selektivität, besonders dramatisch ist der Effekt in Methanol (vgl. Versuche 22 und 23). In aprotischen Medien scheinen Zusätze von Hexamethyldisilazan und *N*-Methylmorpholin in gleicher Weise zu wirken (vgl. Versuche 4, 6, 13, 6').

Um zu sehen, inwieweit die *N*-Substituenten bei Or-

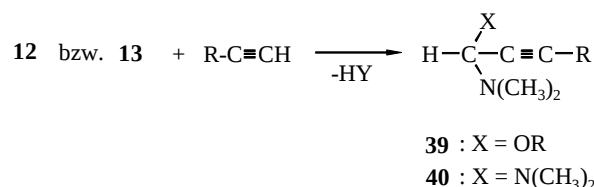
thoamiden **4** den Reaktionsverlauf beeinflussen, wurde in einem orientierenden Versuch das Orthoamid-Derivat **4b** mit **32** umgesetzt. Dabei wurde das azavinylog formylierte Produkt **35** und das Formylierungsprodukt **36** mit Ausbeuten von 26 bzw. 34% erhalten.



Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Orthoamid-Derivate wie **12** entstehen Thioamide [9]. Entsprechend verläuft die Thiolysse des Aminalesters **3**, bei der sich *N,N*-Dimethylthioformamid (**37**) mit 92%-iger Ausbeute isolieren lässt. Ob bei der Reaktion primär ein labiles, oberhalb 10 °C in **37** zerfallendes azavinyloges Thioformamid **38** auftritt, wie es bei der Umsetzung von Thioformamid mit *N,N*-Dimethylformamid-acetal **12a** bei Temp. unter 10 °C entsteht, soll offen bleiben [18].

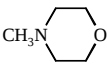


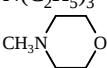
Aus Amidacetalen **12** [19] bzw. Aminalestern **13** [20] und 1-Alkinen lassen sich reaktive *O,N*-Acetale **39** bzw. Aminale **40** herstellen. Auch wir haben über die Synthese und Reaktionen solcher Verbindungen berichtet [21].



Es war daher von Interesse herauszufinden, ob sich aus **3** und 1-Alkinen **41** entsprechende azavinyloge Aminale **42** herstellen lassen. Dazu wurden die Edukte 16–24 h erhitzt, wobei gegebenenfalls der gebildete

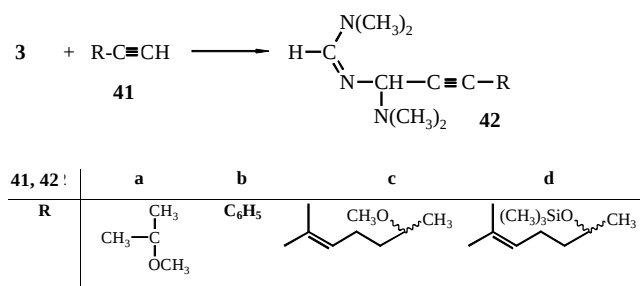
Tab. 1 Stoffmengenverhältnis von azavinylog formyliertem Produkt **33** zu formyliertem Produkt **34** als Funktion der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von Cyanessigsäuredimethylamid (**32**) mit **3** bzw. **4a** (Stoffmengenverhältnis **32:3** bzw. **4**: Aktivator 1:1:1)

Umsetzungen mit azavinylogem Aminalester 3				
Versuch Nr.	Lösungsmittel	Aktivator	Temperatur (°C)	Stoffmengenverhältnis 33:34
1	Tetrahydrofuran	–	20–25	76:24
2		B(OCH ₃) ₃	20–25	82:18
3		Sb(OC ₂ H ₅) ₃	20–25	85:15
4		HN[Si(CH ₃) ₃] ₂	20–25	86:14
5		N(C ₂ H ₅) ₃	20–25	92:8
6			20–25	91:9
7	Ethylacetat	(CH ₃) ₂ N–CH ₂ –CH ₂ –N(CH ₃) ₂	20–25	60:40
8, 9		–	–27 bzw. –40	41:59 bzw. 45:55
10		B(OCH ₃) ₃	60	72:28
11		–	20–25	84:16
12		B(OCH ₃) ₃	20–25	80:20
13		HN[Si(CH ₃) ₃] ₂	20–25	88:12
14	Acetonitril	HN[Si(CH ₃) ₃] ₂ , B(OCH ₃) ₃	20–25	90:10
15		N(C ₂ H ₅) ₃	20–25	83:17
16		–	20–25	80:20
17		B(OCH ₃) ₃	20–25	75:25
18		N(C ₂ H ₅) ₃	20–25	78:22
19		–	60	37:63
20	Benzol	–	20–25	79:21
21		B(OCH ₃) ₃	20–25	75:25
22	Methanol	–	20–25	50:50
23		B(OCH ₃) ₃	20–25	75:25

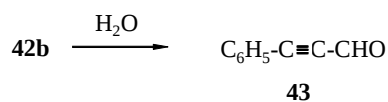
Umsetzungen mit azavinylogem Tris(dimethylamino)methan (4a)				
Versuch Nr.	Lösungsmittel	Aktivator	Temperatur (°C)	Stoffmengenverhältnis 33:34
1'	Tetrahydrofuran	–	20–25	71:29
2'		B(OCH ₃) ₃	20–25	83:17
5'		N(C ₂ H ₅) ₃	20–25	56:44
6'			20–25	82:18
11'		B(OCH ₃) ₃ ^{a)}	20–25	79:21

^{a)} Stoffmengenverhältnis **3/32/B(OCH₃)₃** = 1:1:2

Methanol abdestilliert wurde. Bei destillativer Aufarbeitung erhält man die Verbindungen **42** mit befriedigenden bis guten Ausbeuten. Das azavinyloge Aminal **42a** konnte nicht völlig analysenrein erhalten werden.

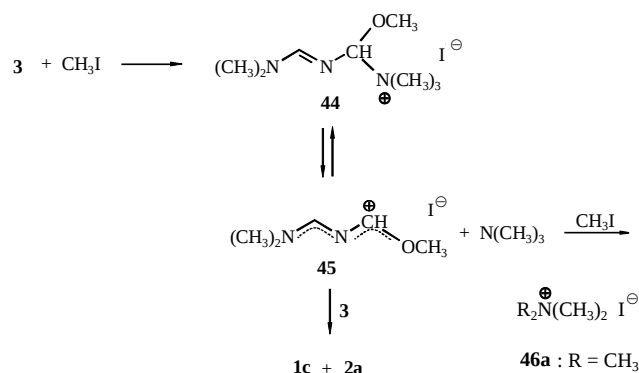


Die saure Hydrolyse von **42b** lieferte erwartungsgemäß Phenylpropionaldehyd (**43**).

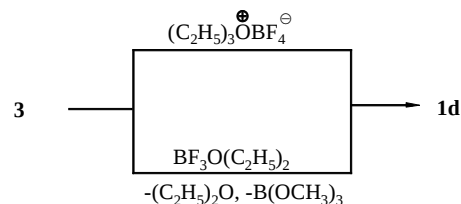


Während über Reaktionen von Orthoamiden mit nucleophilen Reagenzien ein sehr umfangreiches Material vorliegt, ist über Umsetzungen von Orthoamid-Derivaten mit elektrophilen Reagenzien vergleichsweise wenig bekannt. Die sehr komplex verlaufende Umsetzung von *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit Methyljodid wurde von Meerwein [22] aufgeklärt. Ähnlich verläuft die Einwirkung von Methyljodid auf **3**. Dabei entstehen das azavinyloge Amidacetal **2a**, Tetramethylammoniumjodid (**46a**) und das azavinyloge Amidiniumjodid **1c**. Die Reaktion kann, in Anlehnung an die Meerweinschen Ergebnisse, folgendermaßen gedeutet werden: Das Methyljodid alkyliert **3**, das dabei gebil-

dete Ammoniumsalz **44** dissoziiert in das Iminiumion **45** und Trimethylamin, das durch weiteres Methyljodid in **46a** übergeführt wird. In einer Stabilisierungsreaktion entstehen aus **45** und **3** durch "Alkoxidübertragung" **1c** und **2a**.



Bei der Reaktion von Triethyloxoniumtetrafluoroborat mit **3** wurde mit mäßiger Ausbeute das Tetrafluoroborat **1d** erhalten. Dagegen entsteht das Salz **1d** bei der Einwirkung von Bortrifluoridetherat auf **3** mit guten Ausbeuten.



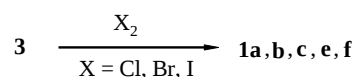
Nach unserer Kenntnis wurden Orthoamid-Derivate der Ameisensäure bisher nicht mit Halogenen umgesetzt. Deshalb wurden die Amidacetale **12a,b** in Ether mit elementarem Iod zur Reaktion gebracht. Wenn die Edukte vereinigt sind, erfolgt nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion, in deren Verlauf Kohlendioxid abgespalten wird. Bei der Umsetzung von **12a** mit Iod werden Tetramethylammoniumjodid, Methyljodid, Methanol, Orthoameisensäuremethylester und *N,N*-Dimethylformamid als weitere Produkte gefunden. Aus **12b** und Iod entstehen entsprechend Diethyldimethylammoniumjodid, Ethyljodid, Ethanol, Orthoameisensäureethylester und *N,N*-Dimethylformamid. Das Produktspektrum weist auf eine außerordentlich komplexe Reaktion hin, bei der sich vermutlich eine Fülle von bekannten Teilreaktionen überlagern. Eine Übersicht gibt das folgende vereinfachte Schema 2. Tertiäre Amine und Iod bilden Addukte [23]; wie die beim Zusammengeben von **12** und Iod auftretende braune Farbe zeigt, bilden sich solche Addukte **47** auch aus den Amidacetalen

und Iod. Vermutlich zerfallen die Addukte in Carboxoniumsalze **48** und das labile *N*-Iodamin **49**.

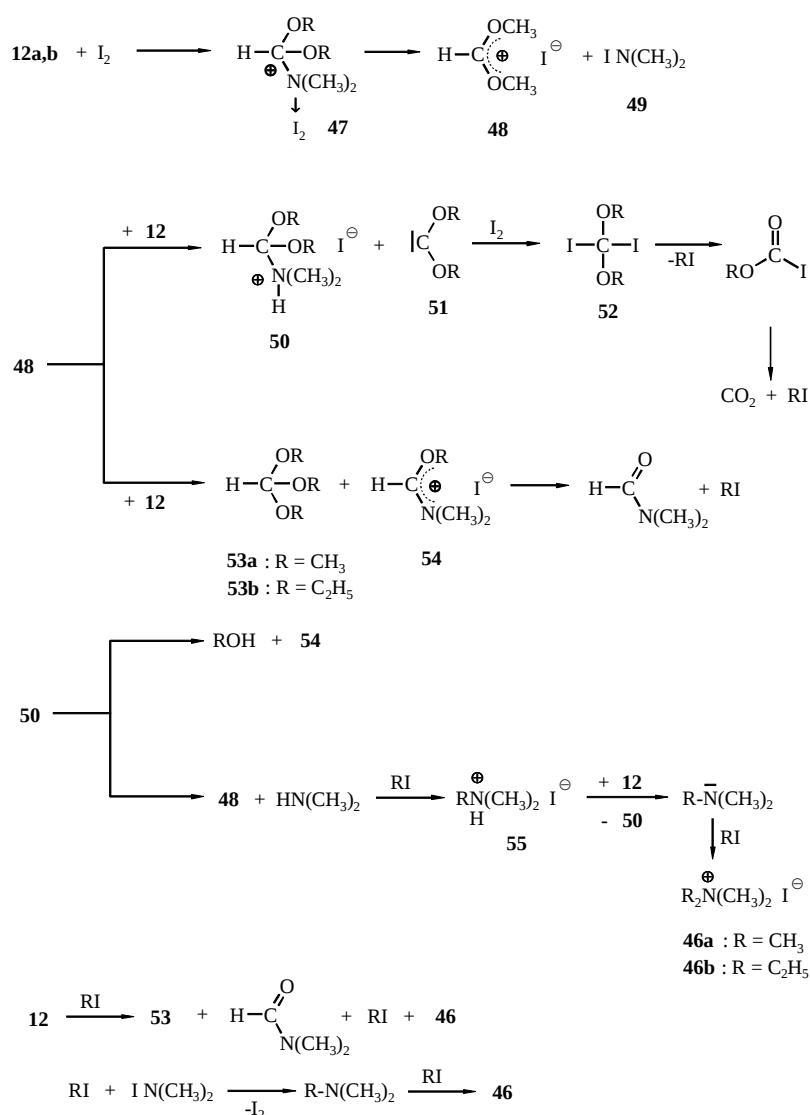
Die gebildeten Carboxoniumsalze **48** können nun eine sich verzweigende Reaktionskaskade starten. Zum einen ist eine Deprotonierung durch **12** möglich, wobei das Salz **50** und Dialkoxycarbene **51** entstehen, die mit Iod zu den Orthokohlensäurederivaten **52** reagieren, die ihrerseits vermutlich über Iodameisensäureester in CO_2 und Alkyljodid zerfallen. Die Existenz von Carbenen **51** sowie ihre Bildung aus elektrophilen Reagenzien und Orthoameisensäureestern ist bekannt [24], ebenso wie der spontane Zerfall von Verbindungen vom Typ **52** zu Alkylhalogenid und Halogenameisensäureester [25]. Ferner sind Iodameisensäureester, soweit überhaupt isolierbar, außerordentlich labil und zersetzlich [26]. Das Salz **48** kann aber auch mit den Acetalen **12** im Sinne einer Alkoxidionenübertragung reagieren [22], was zu Orthoestern **53** und Iminiumsalzen **54** führt.

Das Salz **50** kann auf zwei Arten zerfallen. Zum einen können aus ihm Alkohol und die Salze **54** entstehen, andererseits kann es auch in **48** und Dimethylamin übergehen [22]. Das so freigesetzte Dimethylamin wird durch das vorhandene Alkyljodid in das quartäre Ammoniumjodid **46** umgewandelt. Die dabei intermediär auftretenden Alkyl-dimethylammoniumjodide **55** übertragen auf **12** Iodwasserstoff, was wieder zu den Salzen **50** führt. Parallel führt das bei obigen Reaktionen mitentstehende Alkyljodid zu einer in bekannter Weise [22] verlaufenden Spaltung von **12**, die Orthoester **53**, Dimethylformamid, Alkyljodid und ein Tetraalkylammoniumsalz **46** liefert. Möglicherweise reagiert das Iodamin **49** mit Alkyljodid zu Iod und Alkyldimethylamin, das dann durch weiteres Alkyljodid in das quartäre Salz **46** übergeführt wird (Schema 2).

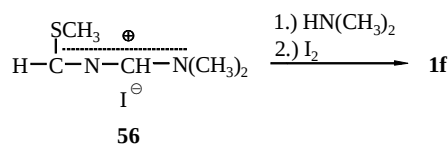
Bei der Einwirkung von Halogenen (Cl_2 , Br_2 , I_2) auf den Aminalester **3** erhält man die azavinylogenen Formamidiniumsalze **1a,b,c**. Wird überschüssiges Brom bzw. Iod verwendet, so entstehen die Salze **1e,f**. Der Mechanismus der Reaktionen soll vorläufig offen bleiben. Aus dem Chlorid **1a** wurde das Perchlorat **1g** hergestellt.



Die beiden Salze **1c** und **1f** wurden bereits früher aus dem Salz **1a** und Kaliumjodid bzw. Kaliumjodid/Iod gewonnen [27]. Das Salz **1f** entsteht auch bei der Umsetzung von Phosphornitrilchlorid und Kaliumjodid in *N,N*-Dimethylformamid [27, 28]. Das Salz **1f** wurde auch aus dem azavinylogenen Alkylmercaptomethyleniminiumsalz **56** erhalten [18].

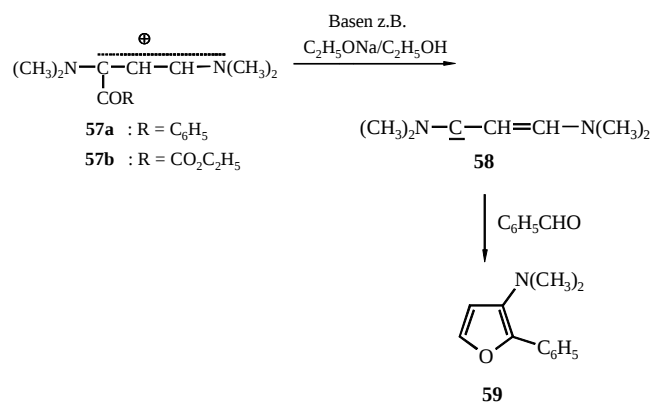


Schema 2 Vorschlag zum Ablauf der Reaktion von Amid-acetalen **12** mit Iod

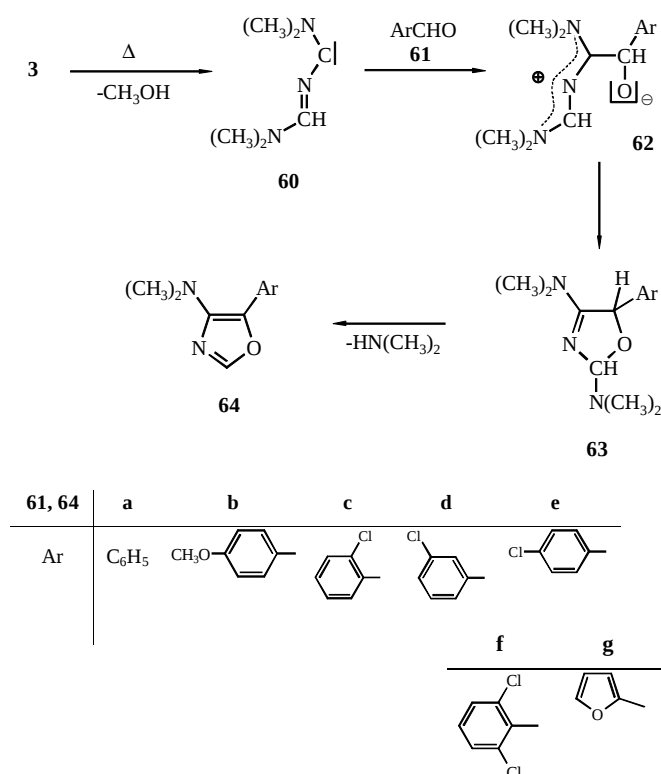


Seit es gelungen ist, nucleophile Carbene in Substanz zu isolieren, hat ihre Chemie wieder an Aktualität gewonnen [29]. In einer früheren Arbeit haben wir über Umsetzungen von Orthoamid-Derivaten mit elementarem Schwefel bzw. Selen berichtet [7g]. Dabei ergaben sich Hinweise, dass sich aus **3** azavinyloge, nucleophile Diaminocarben bilden können. Von Gompper und Sobotta [30] konnte die Existenz vinyloger nucleophiler Diaminocarben **58** wahrscheinlich gemacht werden. Das bei der Deacylierung der Vinamidiniumsalze

57 vermutlich entstehende nucleophile Carben **58** lässt sich mit Benzaldehyd in Form des Furans **59** abfangen.



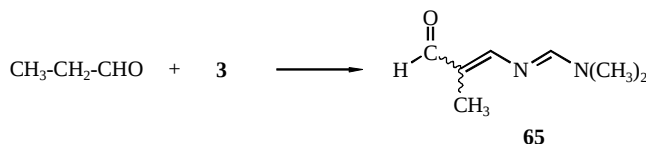
In Analogie zu dieser Reaktion haben wir versucht, azavinyloge Diaminocarbene **60**, die bei der Pyrolyse von **3** entstehen könnten, mit aromatischen Aldehyden **61** abzufangen. Die Aldehyde sollten mit dem Carben **60** zum zwitterionischen Addukt **62** reagieren, das zum Oxazolin **63** cyclisieren könnte; durch Abspaltung von Dimethylamin sollten dann 4-Dimethylamino-5-aryl-1,3-oxazole **64** entstehen. In der Tat erhält man die Oxazole **64** mit Ausbeuten zwischen 50 und 65%, wenn man die aromatischen Aldehyde **61** mit **3** in abs. Tetrahydrofuran unter Rückfluss erhitzt. Nur die zu **64a,b,e** isomeren 2-Dimethylamino-5-aryl-1,3-oxazole sind beschrieben [31].



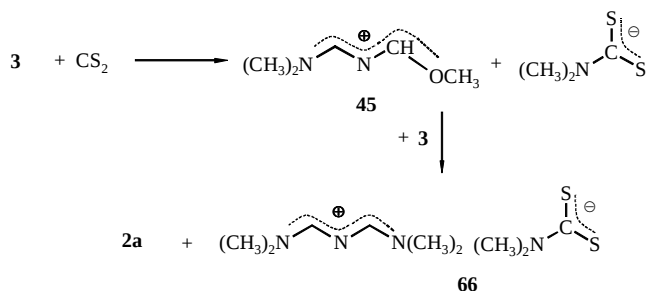
Schema 3 Vorschlag zum Bildungsmechanismus der Oxazole **64** aus **3** und aromatischen Aldehyden **61**

Exemplarisch wurde bei der Umsetzung von **61a** mit **3** untersucht, ob sich die Ausbeuten an **64a** durch Anwendung anderer Reaktionsbedingungen steigern lassen. Führt man die Reaktion ohne Lösungsmittel durch und destilliert den gebildeten Alkohol ab, so erhält man das Oxazol **64a** mit 60% Ausbeute. Setzt man zur Entfernung des Methanols Toluol als Schlepper zu, so erhält man **64a** mit einer Ausbeute von 64%. Wird bei dieser Reaktionsführung **3** langsam zugetropft, gewinnt man **64a** mit 53%-iger Ausbeute. Verdoppelt man bei der Standardreaktionsführung (Erhitzen der Edukte in abs. Tetrahydrofuran) die Benzaldehydmenge, so lässt

sich **64a** mit 64% Ausbeute isolieren. Offenbar wird der Reaktionsablauf nur wenig von der Art der Durchführung der Reaktion beeinflusst. Um zu klären, ob die Carbenabfangreaktion auf aliphatische Aldehyde übertragbar ist, setzten wir Propionaldehyd mit **3** um. Dabei erhielten wir jedoch anstelle des erwarteten Oxazolderivats den azavinylog formylierten Propionaldehyd **65** mit mäßiger Ausbeute. Vermutlich verläuft die azavinyloge Formylierung in Konkurrenz zur Aldolreaktion.

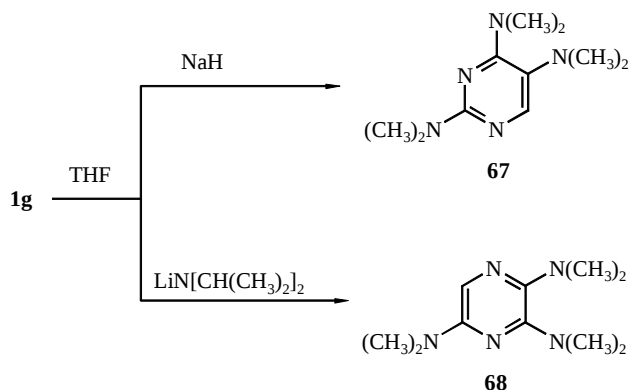


Wir haben deshalb mehrere Versuche unternommen, die Aldolreaktion zurückzudrängen, indem der Aldehyd in geringer Menge zu **3** gegeben wurde, jedoch gelang es nicht, die Ausbeute an **65** auf über 20% zu steigern. Es gelang auch nicht, Acetaldehyd oder Butyraldehyd azavinylog zu formylieren. Dies ist nicht überraschend, denn aliphatische Aldehyde lassen sich nur in wenigen Fällen mit Orthoameisensäure-Derivaten mit geringen Ausbeuten formylieren [32]. Das Ergebnis der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf **3** liefert keine Hinweise auf das intermediäre Auftreten nucleophiler Carbene. Bei der Umsetzung entsteht das azavinyloge Acetal **2a** und *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-*N,N*-dimethyldithiocarbaminat (**66**). Offenbar spaltet Schwefelkohlenstoff aus **3** eine Dimethylaminogruppe ab, wobei das Kation **45** entsteht, auf das dann von **3** eine Methoxygruppe übertragen wird, was zur Bildung des Acetals **2a** und zum Salz **66** führt.

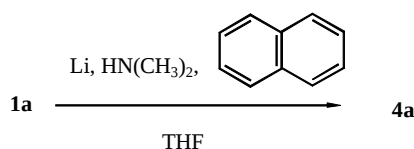


Von Schelble [33] wurde versucht, durch Deprotonierung des Salzes **1g** mit Natriumhydrid das azavinyloge Carben **60** zu erzeugen und mit Benzaldehyd abzufangen. In geringer Menge wurde dabei als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus Benzylalkohol und einem Dimethylamino-phenyl-1,3-oxazol erhalten. Das Gemisch konnte nicht getrennt werden. So blieb offen, ob es sich bei dem 1,3-Oxazol um **64a** oder 2-Phenyl-4-

dimethylamino-1,3-oxazol handelt. Schelble unternahm mit verschiedenen Basen auch Versuche zur Erzeugung des Carbens **60** aus **1a** in Abwesenheit von Abfangreagenzien [33]. Bei der Umsetzung von **1g** mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran wurde 2,4,5-Tris(dimethylamino)pyrimidin (**67**), bei der Einwirkung von Lithiumdiisopropylamid auf **1g** in Tetrahydrofuran dagegen das isomere 2,3,5-Tris(dimethylamino)pyrazin (**68**) erhalten.

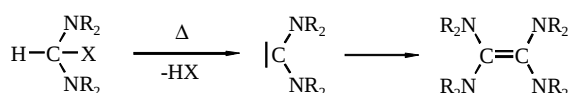


Kürzlich haben wir eine einfache Synthese für das azavinyloge Orthoamid **4a** beschrieben [7h]. Schon früher hatten wir eine experimentell aufwendigere Synthese von **4a** ausgearbeitet, bei der Lithiumdimethylamid (*in situ* aus Naphthalin, Lithium und Dimethylamin erzeugt [34]) mit **1a** umgesetzt wird.

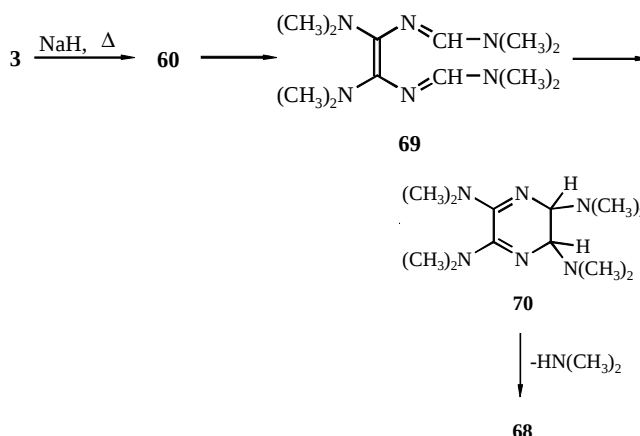


Im Rahmen dieser Untersuchungen wollten wir durch Einwirkung von *in situ* aus Lithium, Styrol und Diisopropylamin hergestelltem Lithiumdiisopropylamid [35] ein gemischt-substituiertes, azavinyloges Orthoamid **4** herstellen. Bei dem Versuch erhielten wir jedoch mit 8% Ausbeute das Pyrazin **68**.

Die Thermolyse von Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure liefert unter α -Eliminierung von Dialkylamin bzw. Alkohol nucleophile Carbene, die zu Tetraaminoethylenen dimerisieren [36, 37].



Wir untersuchten daher die Thermolyse von **3**. Erhitzt man **3** auf 135 °C und destilliert dabei den gebildeten Alkohol ab, so erhält man das Pyrimidin **67** mit 67%-iger Ausbeute. Wird **3** in verschiedenen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Mesitylen oder 3-Methylpyridin jeweils 24 h bei Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss erhitzt, so erhält man **67** mit Ausbeuten von 58, 62, 41 und 59%. Dagegen liefert die Thermolyse von **3** in Xylol bzw. Mesitylen in Gegenwart äquivalenter Mengen Natriumhydrid das Pyrazin **68** mit Ausbeuten von 34 bzw. 30%. Die Bildung des Pyrazins **68** dürfte über das azavinyloge Carben **60** verlaufen. Dessen Dimerisierung führt zum Diazatrien **69**, das durch elektrocyclischen Ringschluß in das Dihydropyrazin **70** übergeht, das seinerseits unter Dimethylaminabspaltung das Pyrazin **68** liefert.



Die Thermolyse des Orthoamids **4a** liefert dagegen das Pyrimidin **67**. Das Entstehen des Pyrimidins **67** aus **3** bzw. **4a** ist schwieriger zu erklären. Vorschläge zum Bildungsmechanismus des Pyrimidins **67** finden sich bei Schelble [33], Regele [38] und Hauber [39].

Beschreibung der Versuche

N-Butyl-*N*',*N*'-dimethylformamidin (**5a**)

7,96 g (50,0 mmol) des azavinylogenen Aminalesters **3** werden bei Ausschluss von Feuchtigkeit unter Rühren zu 3,66 g (50,0 mmol) Butylamin in 30 ml abs. Tetrahydrofuran zugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird im Vakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb. 2,65 g (41%) **5a**, farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 50–52 °C/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4545$; Lit [40]: *Kp.* 55–57 °C/12 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (TMS): $\delta/\text{ppm} = 0,75\text{--}1,05$ [m, 3H, CH_3]; 1,05–1,55 [m, 4H, $-(\text{CH}_2)_2-$]; 2,83 [s, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3,25 [t, 2H, CH_2-N]; 7,30 [s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}$]. Wird der Versuch ohne Lösungsmittel

durchgeführt, so erhält man **5a** mit praktisch gleicher Ausbeute.

N,N-Dimethyl-*N'*-isopropylformamidin (**5b**)

Zu 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 30 ml abs. THF tropft man bei 20 °C unter Rühren 2,96 g (50,0 mmol) Isopropylamin. Nach 1 h werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer bei ca. 100 Torr abgezogen. Der Rückstand wird fraktionierend über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Der bei Normaldruck bis *Kp.* 110 °C übergehende Anteil wird verworfen, die Fraktion mit *Kp.* 110–135 °C wird abgenommen und erneut fraktionierend destilliert. Man erhält 5,0 g (88%) gering (vermutlich durch **6a**) verunreinigtes **5b** mit *Kp.* 113 °C, $n_D^{20} = 1,4480$; Lit. [41]: *Kp.* 55–56 °C/55 Torr, $n_D^{20} = 1,4400$. – ¹H-NMR (TMS): δ /ppm = 1,13 [d, *J* = 6,5 Hz, 6H, CH(CH₃)₂]; 2,84 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,26 [sept., *J* = 6,5 Hz, 1H, CH(CH₃)₂]; 7,35 [s, 1H, N=CH].

N,N-Dimethyl-*N'*-isopropylformamidin (**5b**) und *N,N'*-Diisopropylformamidin (**6a**)

7,96 g (50,0 mmol) **3** werden mit 40 ml (ca. 0,47 mol) Isopropylamin 5 h unter Rückfluss erhitzt, danach wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Nachdem das überschüssige Isopropylamin übergegangen ist (*Kp.* 30–34 °C), werden zwei Fraktionen abgenommen:

1. Fraktion: 5,57 g mit *Kp.* 110–130 °C; 2. Fraktion: 1,80 g (27%) **6a** mit *Kp.* 130–135 °C, erstarrt zu einem farblosen Feststoff mit *Fp.* 53 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 1,17 [d, *J* = 6,5 Hz, 12H, CH₃]; 2,80 [s, 1H, NH]; 3,47 [sept., *J* = 6,5 Hz, 2H, CH]; 7,40 [s, 2H, -CH=N].

C₇H₁₆N₂ Ber.: C 65,57 H 12,58 N 21,85
(128,22) Gef.: C 65,30 H 12,44 N 22,03.

Die erste Fraktion wird erneut über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält 3,20 g (56%) schwach verunreinigtes **5b** mit *Kp.* 113–117 °C, $n_D^{20} = 1,4440$; Lit. [41]: $n_D^{20} = 1,4400$, sowie als höchstsiedende Fraktion weitere 1,0 g (15%) **6a** mit *Kp.* 130 °C.

N-Dimethylaminomethylen-*N'*-phenylformamidin (**7**) und *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenylformamidin (**5c**)

Zu 3,4 g (37 mmol) Anilin in 30 ml Ethylacetat lässt man bei Raumtemp. unter Rühren 5,9 g (37 mmol) **3** tropfen. Die sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb.: 1,6 g (25%) **7**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 138 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 3,15 und 3,18 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,0–7,5 [m, 5H, Ar-H]; 8,00 [s, 1H, =CH–N(CH₃)₂]; 8,40 [s, 1H, CH=N–C₆H₅].

C₁₀H₁₃N₃ Ber.: C 68,54 H 7,48 N 23,98
(175,23) Gef.: C 68,49 H 7,45 N 23,93.

Das nach der Abtrennung von **7** erhaltene Filtrat wird im Rotationsverdampfer vom Ethylacetat befreit. Der Rückstand wird über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Man erhält 3,7 g (69%) **5c**, schwach gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 125 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1,5370$; Lit. [40]: *Kp.* 119–122 °C/10 Torr.

Umsetzung von Toluidinen mit dem Aminalester **3** im Stoffmengenverhältnis 2:1 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 2,14 g (20,0 mmol) des betreffenden Toluidins in 30 ml abs. Tetrahydrofuran lässt man unter Rühren 3,18 g

(20,0 mmol) **3** tropfen. Danach werden weitere 2,14 g (20,0 mmol) des Toluidins zugefügt und bei Feuchtigkeitsausschluss 20 h unter Rückfluss erhitzt. Flüchtige Bestandteile werden unter Wasserstrahlpumpenvakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit scheiden sich nach eintägigem Stehen im Kühlschrank die *N,N'*-Bis-tolylformamidine **6b** bzw. **6c** als farblose Kristalle ab, die abgesaugt werden. Durch fraktionierende Destillation des Filtrats über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne erhält man die Formamidine **5d** bzw. **5e**.

N,N'-Bis(*o*-tolyl)-formamidin (**6b**)

Ausb.: 1,57 g (35%), farbloser Feststoff mit *Fp.* 149 °C; Lit. [42]: *Fp.* 151 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 2,33 [s, 6H, Ar–CH₃]; 7,00–7,35 [m, 9H, NH und Ar-H]; 8,15 [s, 1H, =CH-].

N,N-Dimethyl-*N'*-(*o*-tolyl)-formamidin (**5d**)

Ausb.: 3,36 g (52%)¹⁾, gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 147–150 °C/15 Torr; $n_D^{20} = 1,5800$, Lit. [43]: *Kp.* 85 °C/3 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 2,28 [s, 3H, Ar–CH₃]; 2,98 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,7–7,1 [m, 4H, Ar-H]; 7,41 [s, 1H, =CH-].

N,N'-Bis(*m*-tolyl)-formamidin (**6c**)

Ausb.: 1,23 g (28%), gelber Feststoff mit *Fp.* 122,5 °C; Lit. [42]: *Fp.* 123–124 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 2,33 [s, 6H, Ar–CH₃]; 6,9–7,4 [m, 9H, NH und Ar-H]; 8,28 [s, 1H, =CH-].

N,N-Dimethyl-*N'*-(*m*-tolyl)-formamidin (**5e**)

Ausb.: 2,52 g (39%), gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 90 °C/0,001 Torr; $n_D^{20} = 1,5844$, Lit. [44]: *Kp.* 141 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 2,38 [s, 3H, Ar–CH₃]; 3,05 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,65–7,2 [m, 4H, Ar-H]; 7,57 [s, 1H, =CH-].

Umsetzung von Toluidinen mit dem Aminalester **3** im Stoffmengenverhältnis 4:1 (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Ein Gemisch aus 8,57 g (80,0 mmol) des betreffenden Toluidins und 3,18 g (20,0 mmol) **3** werden 20 h auf 90 °C erhitzt. Danach wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

N,N-Dimethyl-*N'*-(*o*-tolyl)-formamidin (**5d**)

Ausb.: 5,13 g (79%)¹⁾, gelbe Flüssigkeit mit *Kp.* 122 °C/15 Torr; $n_D^{20} = 1,5804$, Lit. [43]: *Kp.* 85 °C/3 Torr.

N,N-Dimethyl-*N'*-(*m*-tolyl)-formamidin (**5e**)

Ausb.: 4,81 g (74%)¹⁾, gelbliche Flüssigkeit mit *Kp.* 143–148 °C/15 Torr; $n_D^{20} = 1,5860$, Lit. [44]: *Kp.* 141 °C/12 Torr.

N,N'-Bis(dimethylaminomethylen)ethylendiamin (**8**)

3,00 g (50,0 mmol) Ethylendiamin und 7,96 g (50,0 mmol) **3** werden in 30 ml abs. Tetrahydrofuran 10 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden unter Wasserstrahlpumpenvakuum im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 4,90 g (58%)¹⁾ **8** mit *Kp.* 70 °C/0,02 Torr und *Fp.* 61 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ /ppm = 2,87 [s, 12H, N(CH₃)₂]; 3,40 [s, 4H, (CH₂)₂]; 7,30 [s, 2H, -CH=].

¹⁾ unter der Annahme, dass **3** zwei Formylgruppen liefert.

$C_8H_{18}N_4$ Ber.: C 56,44 H 10,66 N 32,91
(170,26) Gef.: C 55,81 H 10,78 N 33,16.

1,2-Bis(dimethylaminomethylenammonio)ethan-diperchlorat bzw. *N¹,N³-Ethylen-N²,N²,N⁴,N⁴-tetramethyl-bis(formamidinium)diperchlorat (9a)*

Zu einer Lösung von 0,50 g (2,9 mmol) **8** in 20 ml Acetanhydrid tropft man unter Kühlung 1,14 g (6,8 mmol) 60%-ige Perchlorsäure. Danach wird auf 0 °C abgekühlt und das Produkt durch Zugabe von Diethylether gefällt, abfiltriert und dreimal mit 10 ml abs. Diethylether gewaschen. Ausb.: 0,75 g (70%) **9a** mit *Fp.* 190 °C. – ¹H-NMR ([D₆] DMSO, TMS): δ/ppm = 3,05 und 3,26 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 3,4–3,6 [m, 4H, (CH₂)₂]; 8,02 und 8,25 [je s, 2H, -CH⁺]; 8,7–9,3 [breites s, 2H, NH].

$C_8H_{20}Cl_2N_4O_8$ Ber.: C 25,89 H 5,43 Cl 19,10 N 15,10
(371,17) Gef.: C 26,05 H 5,39 Cl 19,26 N 14,96.

1,2-Bis(dimethylaminomethylenammonio)ethan-dipikrat bzw. *N¹,N³-Ethylen-N²,N²,N⁴,N⁴-tetramethyl-bis(formamidinium)dipikrat (9b)*

Zu 0,50 g (2,9 mmol) **8** in 30 ml abs. Benzol tropft man unter Rühren so lange benzolische Pikrinsäurelösung, bis sich **9b** abscheidet. Das Salz wird abgesaugt und dreimal mit je 5 ml abs. Benzol gewaschen. Man erhält 1,53 g (83%) **9b** mit *Fp.* 200 °C. – ¹H-NMR ([D₆] DMSO, TMS): δ/ppm = 3,00 und 3,20 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 3,6 [mc, 4H, (CH₂)₂]; 8,13 [s, 2H, -CH⁺]; 8,88[s, 4H, Ar-H]; 9,0 [breites s, 2H, NH].

$C_{20}H_{24}N_{10}O_{14}$ Ber.: C 38,22 H 3,85 N 22,29
(628,47) Gef.: C 38,37 H 3,89 N 22,37.

Benzoxazol (10)

7,96 g (50,0 mmol) **3** und 5,46 g (50,0 mmol) *o*-Aminophenol werden in 30 ml Tetrahydrofuran 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausb.: 3,15 g (53%) **10** mit *Kp.* 78–80 °C/13 Torr, *Fp.* 28 °C, Lit. [41]: *Fp.* 29–30 °C. Destilliert man aus dem Reaktionsgemisch das Azeotrop Methanol/THF bei einer Badtemperatur von 90–100 °C ab (ca. 15 h), so erhält man bei destillativer Aufarbeitung 4,0 g (67%) **10** mit *Kp.* 78–80 °C/13 Torr.

Benzimidazol (11)

Zu einer Lösung von 5,41 g (50,0 mmol) *o*-Phenylendiamin in 40 ml abs. Methanol tropft man 7,96 g (50,0 mmol) **3**. Man erhitzt 2 h unter Rückfluss und entfernt unter Wasserstrahlpumpenvakuum im Rotationsverdampfer die leichtflüchtigen Bestandteile. Aus dem zurückbleibenden, zähen schwarzen Öl lässt sich im Ölpumpenvakuum (120 °C/0,005 Torr) eine schmierige, ölige Substanz sublimieren, die aus Wasser umkristallisiert wird. Ausb.: 4,0 g (68%) **11**, farblose Kristalle mit *Fp.* 171 °C, Lit. [45]: *Fp.* 170,5 °C.

N-Dimethylaminomethylen-benzamid (14a)

Zu 2,42 g (200 mmol) Benzamid, suspendiert in 30 ml abs. Tetrahydrofuran, gibt man unter Rühren 3,18 g (200 mmol) **3**, wobei das Amid in Lösung geht. Nach einstündiger Reak-

tionszeit werden die flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb.: 2,46 g (70%) **14a**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 72 °C; Lit. [43]: *Fp.* 74–75 °C, Lit. [10]: *Fp.* 73–74 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,17 und 3,22 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,58 [m, 3H, Ar-H]; 8,26–8,42 [m, 2H, Ar-H]; 8,70 [s, 1H -CH=].

N-Dimethylaminomethylen-butynamid (14b)

Wie vorstehend beschrieben, werden 7,96 g (50,0 mmol) **3** mit 4,36 g (50,0 mmol) Butynamid in 30 ml abs. Acetonitril umgesetzt. Das Produkt wird durch fraktionierende Destillation über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum isoliert. Ausb.: 5,45 g (77%) **14b**, farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 82 °C/0,07 Torr, $n_D^{20} = 1,4938$; Lit. [10]: *Kp.* 86–66 °C/3 Torr, $n_D^{20} = 1,4912–1,4920$. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 0,97 [t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃]; 1,60 [q, *J* = 7 Hz, 2H, CH₂]; 2,25–2,55 [m, 2H, CH₂-CO]; 3,10 und 3,13 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 8,50 [s, 1H, =CH-].

3-Dimethylamino-*N*-(dimethylaminomethylen)acrylamid (15a)

1,47 g (25,0 mmol) Acetamid und 7,96 g (50,0 mmol) **3** werden 3 h auf 120 °C erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende dunkle Feststoff wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb.: 3,3 g (78%) **15a**, Kristalle mit *Fp.* 124,5 °C, Lit. [12]: *Fp.* 126,5 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,90 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,05 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 4,90 [d, *J* = 12 Hz, 1H, =CH-CO]; 7,82 [d, *J* = 12 Hz, 1H, N-CH=C]; 8,48 [s, 1H, N=CH-N].

N-Aminocarbonyl-*N*',*N*'-dimethyl-formamidin (16a)

Zu einer Suspension von 3,00 g (50,0 mmol) Harnstoff in 80 ml abs. Ethylacetat werden unter Rühren 7,96 g (50,0 mmol) **3** getropft, wobei der Harnstoff in Lösung geht. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein Feststoff ab, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum im Rotationsverdampfer eingedampft, wobei sich weiterer Feststoff abscheidet. Die vereinigten Feststoffe werden aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb.: 4,25 g (74%) **16a**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 149 °C; Lit. [13]: *Fp.* 149 °C. Wird die Reaktion in Methanol durchgeführt, so erhält man **16a** mit 63%-iger Ausbeute. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,05 und 3,15 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 5,05–5,45 [breites s, 2H, NH₂]; 8,60 [s, 1H, =CH-].

N-Aminothiocabonyl-*N*',*N*'-dimethyl-formamidin (16b)

3,81 g (50,0 mmol) Thioharnstoff und 7,96 g (50,0 mmol) **3** werden in 30 ml abs. Tetrahydrofuran 17 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene rohe **16b** wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb.: 4,50 g (68%) **16b**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 163 °C; Lit. [13]: *Fp.* 163–165 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,17 und 3,25 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,30–7,20 [breites s, 2H, NH₂]; 8,90 [s, 1H, =CH-].

N'-Dimethylaminomethylen-phenylacethydrazid (18a)

7,51 g (50,0 mol) Phenylacethydrazid und 7,96 g (50,0 mmol)

3 werden in 50 ml abs. Ethylacetat 10 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 5,03 g (49%) **18a**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 207 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS): δ/ppm = 3,32 und 3,40 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,85 [s, 2H, CH₂]; 7,37 [s, 5H, Ar-H]; 8,02 [s, 1H, -CH=].
C₁₁H₁₅N₃O Ber.: C 64,37 H 7,37 N 20,74
(205,26) Gef.: C 64,40 H 7,38 N 20,74.

N'-Dimethylaminomethylen-benzhydrazid (**18b**)

2,72 g (20,0 mmol) Benzhydrazid und 3,18 g (20,0 mol) **3** werden in 100 ml abs. Tetrahydrofuran 15 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt und mit 10 ml abs. Tetrahydrofuran gewaschen wird. Ausb.: 0,88 g (23%) **18b**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 184 °C. Mit praktisch gleicher Ausbeute erhält man **18b**, wenn man die Edukte in 30 ml abs. Tetrahydrofuran 2 h bei Raumtemp. rührt, das Lösungsmittel im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt und den Rückstand aus abs. Tetrahydrofuran umkristallisiert. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,90 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,40–7,60 [m, 3H, Ar-H]; 7,8–7,9 [m, 2H, Ar-H]; 8,03 [breites s, 2H, NH, -CH=].
C₁₀H₁₃N₃O Ber.: C 62,81 H 6,85 N 21,98
(191,23) Gef.: C 62,99 H 6,85 N 21,95.

N'-Dimethylaminomethylen-*m*-methylbenzhydrazid (**18c**)

3,75 g (25,0 mmol) *m*-Methylbenzhydrazid und 3,98 g (25,0 mmol) **3** werden in 30 ml abs. Acetonitril 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Anteile werden im Rotationsverdampfer im Vak. entfernt und der zurückbleibende Feststoff aus abs. Methanol umkristallisiert. Ausb.: 1,02 g (20%) **18c**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 169–169,5 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS): δ/ppm = 2,38 [s, 3H, Ar-CH₃]; 3,35 und 3,47 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,37–7,65 [m, 4H, Ar-H]; 8,12 [s, 1H, -CH=].
C₁₁H₁₅N₃O Ber.: C 64,37 H 7,37 N 20,47
(205,26) Gef.: C 64,18 H 7,45 N 20,51.

N'-Dimethylaminomethylen-*p*-methylbenzhydrazid (**18d**)

3,75 g (25,0 mmol) *p*-Methylbenzhydrazid werden in 30 ml Ethylacetat und 10 ml Methanol mit 3,98 g (25,0 mmol) **3** versetzt und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **18c** beschrieben. Ausb.: 1,60 g (31%) **18d**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 186–188 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS): δ/ppm = 2,48 [s, 3H, Ar-CH₃]; 3,44 und 3,56 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,35–7,90 [m, 4H, Ar-H]; 8,19 [s, 1H, -CH=].
C₁₁H₁₅N₃O Ber.: C 64,37 H 7,37 N 20,47
(205,26) Gef.: C 64,54 H 7,40 N 20,42.

N'-Dimethylaminomethylen-*p*-chlorbenzhydrazid (**18e**)

4,27 g (25,0 mmol) *p*-Chlorbenzhydrazid und 3,98 g (25,0 mmol) **3** werden in 50 ml abs. Tetrahydrofuran 0,5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **18c** beschrieben. Ausb.: 1,18 g (21%) **18e**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 181–182 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS): δ/ppm = 3,43 und 3,57 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,50–7,98 [m, 4H, Ar-H]; 8,20 [s, 1H, -CH=].
C₁₀H₁₂ClN₃O Ber.: C 53,22 H 5,36 Cl 15,71 N 18,62
(225,68) Gef.: C 53,35 H 5,38 Cl 15,90 N 18,59.

N'-Dimethylaminomethylen-*m*-nitrobenzhydrazid (**18f**)

4,53 g (25,0 mmol) *m*-Nitrobenzhydrazid werden mit 3,98 g (25,0 mmol) **3** in 50 ml abs. Tetrahydrofuran 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **18c** beschrieben. Ausb.: 1,10 g (19%) **18f**, gelber Feststoff mit *Fp.* 162 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS): δ/ppm = 3,45 und 3,57 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,80–8,65 [m, 4H, Ar-H]; 8,81 [s, 1H, -CH=].
C₁₀H₁₂N₄O₃ Ber.: C 50,85 H 5,12 N 23,72
(236,23) Gef.: C 50,80 H 5,16 N 23,97.

Umsetzung von Acethydrazid mit dem Aminalester **3**

In 30 ml abs. Methanol werden 6,34 g (40,0 mmol) **3** mit 2,95 g (40,0 mmol) Acethydrazid 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Ethylacetat versetzt. Die sich bildenden Kristalle werden abfiltriert und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb.: 1,94 g (71%) 1,2,4-Triazol (**21**) mit *Fp.* 119 °C; Lit. [46]: *Fp.* 119–121 °C. Das Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert. Ausb.: 1,7 g (52%) *N,N*-Dimethylacetamid mit *Kp.* 51 °C/12 Torr; Lit. [47]: *Kp.* 164,5–166 °C. Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe.

Umsetzung von Propionsäurehydrazid mit dem Aminalester **3**

7,96 g (50,0 mmol) **3** und 4,41 g (50,0 mmol) Propionsäurehydrazid werden in 30 ml abs. Methanol 7 h unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird im Rotationsverdampfer von Methanol befreit und der Rückstand über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne im Wasserstrahlpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Man erhält 4,59 g (91%) Propionsäuredimethylamid mit *Kp.* 58–61 °C/12 Torr; Lit. [47]: *Kp.* 174–175 °C. Das ¹H-NMR-Spektrum ist identisch mit dem einer authentischen Probe. Der feste Destillationssumpf wird aus abs. Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 3,0 g (87%) **21** mit *Fp.* 118–120 °C; Lit. [46]: *Fp.* 119–120 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 8,27 [s, 2H, CH]; 12,10 [s, 1H, NH].

1-Methyl-1,2,4-triazol (**22a**)

2,30 g (50,0 mmol) Methylhydrazin werden in 30 ml abs. Tetrahydrofuran mit 3,18 g (20,0 mmol) **3** gerührt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt, der Rückstand wird über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne im Vakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 3,0 g (72%) ¹ **22a**, farblose Flüssigkeit mit *Kp.* 100 °C/15 Torr; Lit. [48]: *Kp.* 178 °C/760 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,98 [s, 3H, CH₃]; 8,03 [s, 1H, -CH=]; 8,23 [s, 1H, -CH=].

1-Phenyl-1,2,4-triazol (**22b**)

2,16 g (20,0 mmol) Phenylhydrazin werden in 30 ml abs. Tetrahydrofuran mit 3,18 g (20,0 mmol) **3** versetzt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 12-stündigem Rühren entsteht eine rote Lösung, die, wie bei **22a** beschrieben, aufgearbeitet wird. Ausb.: 1,06 g (37%) **22b**, gelbe Flüssigkeit mit *Kp.* 148 °C/15 Torr; *n*_D²⁰ = 1,5465; Lit. [2]: *Kp.* 150–160 °C/17 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 7,38–7,85 [m, 5H, Ar-H]; 8,20 [s, 1H, -CH=]; 8,70 [s, 1H, -CH=].

¹) unter der Annahme, dass **3** zwei Formylgruppen liefert.

Bestimmung des Produktverhältnisses 33/34 bei der Umsetzung von Cyanessigsäure-dimethylamid (32) und dem Aminalester 3 bzw. dem Orthoamid 4a als Funktion der Reaktionsbedingungen (vgl. Tab. 1)

0,56 g (5,0 mmol) **32** werden in 20 ml des betreffenden Lösungsmittels gelöst. Gegebenenfalls werden 5,0 mmol des Aktivators zugeben. Danach werden 0,80 g (5,0 mmol) **3** zutropft; nach einstündigem Rühren werden die leichtflüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt und im Rückstand das Verhältnis **33/34** ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

4-Aza-2-cyano-5-piperidinopenta-2,4-diensäuredimethylamid (35) und 2-Cyano-3-piperidino-prop-2-ensäuredimethylamid (36)

2,92 g (10,0 mmol) des Orthoamids **4b** [20] und 1,12 g (10,0 mmol) **32** werden in 50 ml abs. Ethylacetat 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird aus abs. Ethylacetat umkristallisiert. Ausb.: 0,60 g (26%) **35** farbloser Feststoff mit *Fp.* 141 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 1,78 [m, 6H, CH₂(CH₂)₃–CH₂–]; 3,23 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,50 [m, 2H, N–CH₂–]; 3,90 [m, 2H, N–CH₂–]; 7,86 [s, 1H, –CH=C–]; 8,28 [s, 1H, –CH=N–]. C₁₂H₁₈N₄O Ber.: C 61,52 H 7,74 N 23,91 (234,30) Gef.: C 61,64 H 7,79 N 24,12.

Das Filtrat der Mutterlauge wird über Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) filtriert. Das Eluat wird mit tiefsiedendem Petrolether versetzt, wobei sich 0,70 g (34%) **36** als farbloser Feststoff mit *Fp.* 99,5 °C abscheiden. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 1,71 [m, 6H, CH₂(CH₂)₃–CH₂–]; 3,08 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,4–3,9 [m, 4H, N(CH₂)₂]; 7,65 [s, 1H, –CH=C–].

C₁₁H₁₇N₃O Ber.: C 63,74 H 8,27 N 20,27 (207,27) Gef.: C 63,68 H 8,38 N 20,27.

N,N-Dimethylthioformamid (37)

In eine Lösung von 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 30 ml abs. Cyclohexan wird unter Rühren trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei sich eine gelbgefärbte zweite Phase bildet. Das Cyclohexan wird im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 4,10 g (92%) **37**, grünliche Flüssigkeit mit *Kp.* 95–98 °C/12 Torr; Lit. [49]: *Kp.* 93 °C/11 Torr.

N,N-Dimethyl-N'-(1-dimethylamino-4-methoxy-4-methylpent-2-ynyl)formamidin (42a)

7,96 g (50,0 mmol) **3** und 4,91 g (50,0 mmol) 3-Methoxy-3-methyl-but-1-in (**41a**) werden auf 90 °C erhitzt, wobei der gebildete Methanol vollständig abdestilliert wird. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Die Fraktion mit *Kp.* 73–80 °C/0,001 Torr wird erneut im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert. Ausb.: 5,77 g (50%) **42a** mit *Kp.* 147 °C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 1,50 [s, 6H, CH₃]; 2,30 und 2,90 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,40 [s, 3H, OCH₃]; 4,83 [s, 1H, =N–CH–N]; 7,63 [s, 1H, –CH=N–]. C₁₂H₂₃N₃O Ber.: C 63,96 H 10,29 N 18,65 (225,34) Gef.: C 62,98 H 10,99 N 18,96.

N,N-Dimethyl-N'-(1-dimethylamino-3-phenyl-prop-2-ynyl)formamidin (42b)

5,11 g (50,0 mmol) Phenylacetylen (**41b**) werden mit 7,96 g (50,0 mmol) **3** versetzt, wobei sich das Gemisch orange färbt. Nach 24-stündigem Erhitzen unter Rückfluss werden die leichtflüchtigen Anteile im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 30 ml abs. Tetrahydrofuran versetzt und nochmals 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen der leichtflüchtigen Komponenten im Wasserstrahlpumpenvakuum wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 6,60 g (58%) **42b**, orangefarbene ölige Flüssigkeit mit *Kp.* 140 °C/0,1 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5664. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,42 und 2,98 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 4,99 [s, 1H, N–CH–N]; 7,2–7,6 [m, 5H, Ar-H]; 7,64 [s, 1H, =CH–].

C₁₄H₁₉N₃ Ber.: C 73,33 H 8,35 N 18,32 (229,33) Gef.: C 73,10 H 8,55 N 18,55.

N,N-Dimethyl-N'-(4,8-dimethyl-1-dimethylamino-4-methoxy-non-7-en-2-ynyl)formamidin (42c) und N,N-Dimethyl-N'-(4,8-dimethyl-1-dimethylamino-4-trimethylsilyloxy-non-7-en-2-ynyl)formamidin (42d) (Allgemeine Vorschrift)

8,31 g (50,0 mmol) 2,6-Dimethyl-6-methoxy-oct-2-en-7-in (**41c**) bzw. 11,22 g (50,0 mmol) 2,6-Dimethyl-6-trimethylsilyloxy-oct-2-en-7-in (**41d**) werden mit 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 40 ml abs. Tetrahydrofuran 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen der leichtflüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck wird im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert.

42c: Ausb.: 7,24 g (50%) mit *Kp.* 111 °C/0,001 Torr, *n*_D²⁰ = 1,4948. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 1,40 [s, 3H, –CH₃]; 1,58–1,77 [breites s, 10H, (CH₂)₂ und (CH₃)₂C]; 2,22 und 2,82 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,28 [s, 3H, OCH₃]; 4,68 [s, 1H, N–CH–]; 4,88–5,13 [breites s, 1H, –CH=C–]; 7,38 [s, 1H, N=CH].

C₁₇H₃₁N₃O Ber.: C 69,58 H 10,65 N 14,32 (293,46) Gef.: C 69,44 H 10,71 N 14,18.

42d: Ausb.: 12,71 g (72%) mit *Kp.* 118–120 °C/0,001 Torr, *n*_D²⁰ = 1,4878. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 0,18 [s, 9H, Si(CH₃)₃]; 1,45 [s, 3H, –CH₃]; 1,60–1,68 [breites s, 10H, (CH₂)₂, (CH₃)₂C]; 2,25 und 2,85 [je s, 6H, N(CH₃)₂]; 4,73 [s, 1H, N–CH–]; 5,00–5,27 [breites s, 1H, –CH=C–]; 7,57 [s, 1H, N=CH].

C₁₉H₃₇N₃OSi Ber.: C 64,90 H 10,61 N 11,95 (351,61) Gef.: C 64,64 H 10,63 N 11,85.

Phenylpropionaldehyd (43)

1,00 g (4,36 mmol) **42b** werden 30 min mit 20 ml 5%-iger Salzsäure gerührt. Nach dem "Neutralisieren" mit Natriumhydrogencarbonat wird dreimal mit je 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden im Rotationsverdampfer vom Ether befreit. Der Rückstand wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 0,34 g (60%) **43** mit *Kp.* 116 °C/10 Torr; Lit. [50]: *Kp.* 118 °C/13 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 7,20–7,70 [m, 5H, Ar-H]; 9,50 [s, 1H, CHO].

Umsetzung des Aminalesters 3 mit Methyljodid*Stoffmengenverhältnis der Edukte 1:1*

Zu 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 30 ml abs. Tetrahydrofuran werden bei Eiskühlung 7,0 g (50,0 mmol) Methyljodid zugetropft. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, der abgesaugt und dann mit abs. Acetonitril aufgekocht wird. Der unlösliche Anteil wird abfiltriert. Es handelt sich dabei um 4,80 g (48%) Tetramethylammoniumjodid (**46a**), (*Fp.* > 320 °C, identifiziert durch das ¹H-NMR-Spektrum). Das Filtrat wird eingeeengt und der ausgefallene Feststoff aus Acetonitril/Essigester 1:1 umkristallisiert. Ausb.: 6,40 g (50%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)-formamidiniumjodid (**1c**) mit *Fp.* 138 °C. Die Identifikation erfolgte durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe (vgl. Abschnitt Umsetzung von **3** mit Iod). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,30 und 3,47 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 9,35 [s, 2H, CH]. Das Filtrat der Reaktionslösung wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert, man erhält 2,30 g (32%) *N*-Dimethoxymethyl-*N,N'*-dimethylformamidin (**2a**) mit *Kp.* 88 °C/12 Torr; Lit. [7]: *Kp.* 102 °C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,97 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,37 [s, 6H, OCH₃]; 5,20 [s, 1H, O–CH–N]; 7,53 [s, 1H, –CH=].

Stoffmengenverhältnis der Edukte 1:2

7,96 g (50,0 mmol) **3** werden wie vorstehend beschrieben mit 14,20 g (100,0 mmol) Methyljodid umgesetzt. Dabei erhält man 2,64 g (37%) des Acetals **2a**, 6,28 g (49%) des Amidiniumsalzes **1c** und 5,08 g (50%) Ammoniumsalz **46a**.

Umsetzung des Aminalesters 3 mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat: Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)-formamidinium-tetrafluoroborat (1d**)**

Zu 9,50 g (50,0 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat in 30 ml abs. Methylenchlorid werden bei 0 °C unter Rühren 7,96 g (50 mmol) **3** zugetropft. Nach dem Abklingen der stark exothermen Reaktion werden die leichtflüchtigen Anteile im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende zähe Öl erstarrt nach ca. 2 h. Nach Umkristallisieren aus Ethylacetat/Acetonitril 1:1 erhält man 3,60 g (34%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)-formamidinium-tetrafluoroborat (**1d**), farblose Kristalle mit *Fp.* 82 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,30 und 3,40 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 8,60 [s, 2H, –CH=].

Umsetzung des Aminalesters 3 mit Bortrifluoridetherat: Synthese von *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)-formamidinium-tetrafluoroborat (1d**)**

Zu 8,94 g (63,0 mmol) Bortrifluoridetherat in 30 ml abs. Tetrahydrofuran tropft man unter Rühren bei 0 °C 7,94 g (50,0 mmol) **3**. Nach einstündiger Reaktion wird der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Ausb.: 8,72 g (81%) **1d** mit *Fp.* 83 °C (Ethylacetat/Acetonitril 1:1).

C₆H₁₄N₃BF₄ Ber.: C 33,52 H 6,56 N 19,55
(215,00) Gef.: C 33,42 H 6,53 N 19,53.

Umsetzung von *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (12a**) mit Iod**

In einem Zweihalskolben, der mit einem Tropftrichter und

einer 30 cm langen verspiegelten Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf versehen ist, tropft man unter magnetischem Rühren zu 10,2 g (40,0 mmol) Iod 23,8 g (200 mmol) **12a**. Der Druckausgleich am Kolonnenkopf ist mit einer Waschflasche verbunden, die eine wässrige Bariumhydroxidlösung enthält. Unmittelbar nach Beginn der Zugabe entwickelt sich Kohlendioxid und 1,4 g Methyljodid destillieren über (*Kp.* 42 °C, $n_D^{20} = 1,5200$). Man rührt noch ca. 2 h bei Raumtemp. bis die anfangs tiefbraune Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist und sich farblose Kristalle abgeschieden haben. Man destilliert fraktionierend über die Kolonne und erhält 2,2 g Methanol mit *Kp.* 65 °C, $n_D^{20} = 1,3300$, 6,7 g Orthoameisensäuretrimethylester (**53a**) mit *Kp.* 101–104 °C, $n_D^{20} = 1,3810$ und 5,2 g *N,N*-Dimethylformamid mit *Kp.* 153–154 °C, $n_D^{20} = 1,4300$. Der zurückbleibende Feststoff wird aus abs. Methanol umkristallisiert. Ausb.: 12,8 g farblose Kristalle von Tetramethylammoniumjodid (**46a**) mit *Fp.* > 300 °C, identifiziert durch ¹H-NMR-Spektrum und Elementaranalyse.

C₄H₁₂NI Ber.: C 23,89 H 6,02 N 6,97 I 63,12
(201,05) Gef.: C 24,09 H 6,28 N 7,86 I 63,20.

Umsetzung von *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal (12b**) mit Iod**

Zu 10,2 g (40,0 mmol) Iod in 30 ml abs. Diethylether tropft man 29,6 g (200 mmol) **12b**, wobei die Mischung zum Sieden kommt und sich ein Feststoff abscheidet. Vor Beginn des Versuchs wird der Rückflusskühler über einen Gasabgang mit einer Waschflasche, die mit einer Bariumhydroxidlösung beschickt ist, verbunden. Schon während des Zutropfens scheidet sich Bariumcarbonat ab, d. h. es wird Kohlendioxid abgespalten. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h unter Rückfluss erhitzt, wobei die ursprünglich tiefbraune Reaktionsmischung eine schwach hellgelbe Farbe annimmt. Die gesamten flüssigen Anteile werden abdestilliert (zunächst bei Normaldruck bei 120 °C Badtemperatur, dann im Wasserstrahlvakuum bis 120 °C Badtemp.). Die so erhaltenen Destillate werden vereinigt und über eine 30 cm lange verspiegelte Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf fraktionierend destilliert. Nachdem der Ether übergegangen ist, erhält man 4 Fraktionen:

1. Fraktion: 2,7 g mit *Kp.* 60–70 °C (Ethyljodid + Ethanol)
2. Fraktion: 2,3 g mit *Kp.* 77–78 °C, $n_D^{20} = 1,3608$ (Ethanol)
3. Fraktion: 14,9 g mit *Kp.* 130–140 °C (Orthoameisensäuretriethylester + *N,N*-Dimethylformamid)
4. Fraktion: 4,3 g mit *Kp.* 152–154 °C, $n_D^{20} = 1,4305$ (*N,N*-Dimethylformamid)

Die 1. und 3. Fraktion wurden mit Wasser ausgeschüttelt und die nichtwässrigen Phasen mit Calciumchlorid bzw. Kaliumcarbonat getrocknet und erneut über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert. Die so aufgearbeitete 1. Fraktion liefert 1,65 g Ethyljodid mit *Kp.* 70–72 °C, aus der 3. Fraktion werden 10,6 g Orthoameisensäuretriethylester (**53b**) mit *Kp.* 136 °C, $n_D^{20} = 1,3900$ erhalten. Der Feststoff wird zweimal aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb.: 12,6 g Diethyl-dimethylammoniumjodid mit *Fp.* 314 °C.

C₆H₁₆NI Ber.: C 31,14 H 7,03 N 6,11 I 55,40
(229,11) Gef.: C 31,35 H 6,89 N 5,59 I 55,86.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-chlorid (**1a**)

In 7,96 g (50,0 mmol) des Aminalesters **3** in 50 ml abs. Diethylether werden ca. 5 g (ca. 70 mmol) Chlor eingeleitet. Der sich abscheidende farblose Feststoff wird abfiltriert. Ausb.: 4,40 g (54%) **1a** mit *Fp.* 102–103 °C; Lit. [2]: *Fp.* 103 °C.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-bromid (**1b**)

Zu 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 30 ml abs. Diethylether tropft man unter Rühren 4,00 g (25,0 mmol) Brom. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert und aus Acetonitril/Ethylacetat (1:1) umkristallisiert. Ausb.: 3,43 g (33%) **1b**, farblose Kristalle mit *Fp.* 108 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,33 und 3,52 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 9,75 [s, 2H, N=CH].
C₆H₁₄BrN₃ Ber.: C 34,63 H 6,78 Br 38,40 N 20,19 (208,10) Gef.: C 34,77 H 6,96 Br 38,51 N 20,15.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-iodid (**1c**)

Aus einem Gemisch von 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 30 ml abs. Ether und 6,35 g (25,0 mmol) Iod in 30 ml abs. Diethylether erhält man wie bei **1b** beschrieben 5,70 g (45%) **1c**, farblose Kristalle mit *Fp.* 138,5 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,30 und 3,50 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 9,50 [s, 2H, N=CH].
C₆H₁₄IN₃ Ber.: C 28,25 H 5,53 I 49,75 N 16,47 (255,10) Gef.: C 28,33 H 5,32 I 49,51 N 16,40.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-tribromid (**1e**)

Zu 7,96 g (50,0 mmol) **3** in 50 ml abs. Acetonitril werden unter Rühren 12,0 g (75,0 mmol) Brom zugetropft, wobei sich die Lösung erwärmt. Der nach Zugabe von 50 ml abs. Ether ausgeschiedene Feststoff wird abgesaugt und aus Acetonitril/Ethylacetat (1:1) umkristallisiert. Ausb.: 12,91 g (70%) **1e**, orangefarbene Kristalle mit *Fp.* 107 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,38 und 3,55 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 8,88 [s, 2H, N=CH].
C₆H₁₄Br₃N₃ Ber.: C 19,59 H 3,84 Br 65,16 N 11,42 (367,93) Gef.: C 19,70 H 3,81 Br 65,06 N 14,45.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-triiodid (**1f**)

Zu 3,98 g (25,0 mmol) **3** tropft man unter Rühren eine Lösung von 6,35 g (25,0 mmol) Iod in 50 ml abs. Diethylether. Die Lösung erwärmt sich, der ausgefallene braune Feststoff wird abgesaugt, dreimal mit je 30 ml abs. Diethylether gewaschen und anschließend mit Chloroform ausgekocht. Das in Chloroform unlösliche Produkt wird abgesaugt. Ausb.: 7,38 g (87%) **1f**, braune Kristalle mit *Fp.* 151 °C; Lit. [27]: *Fp.* 153 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,30 und 3,50 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 9,50 [s, 2H, N=CH].
C₆H₁₄I₃N₃ Ber.: C 14,16 H 2,77 I 77,81 N 8,26 (508,91) Gef.: C 14,16 H 2,76 I 75,02 N 8,22.
Setzt man 6,35 g (25,0 mol) Iod mit 2,65 g (16,0 mmol) **3** um, so erhält man 6,0 g (74%) **1f** mit *Fp.* 150 °C.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)formamidinium-perchlorat (**1g**)

Zu 4,10 g (25,0 mmol) **1a** in 25 ml Acetonitril gibt man eine

Lösung von 3,06 g (25,0 mmol) Natriumperchlorat in 5 ml Wasser. Die Mischung wird auf 0 °C abgekühlt und Diethylether zugegeben, bis Natriumchlorid ausfällt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorids fügt man weiter Ether zu, bis **1g** ausfällt, das zur weiteren Reinigung aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb.: 5,1 g (90%) **1g**, Kristalle mit *Fp.* 110,5–111 °C; Lit. [51]: *Fp.* 110–111 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOH, TMS): δ/ppm = 3,28 und 3,38 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 8,67 [s, 2H, -CH=].

4-Dimethylamino-5-aryl-1,3-oxazole (64) (Allgemeine Vorschrift)

100 mmol des Aminalesters **3** werden mit 100 mmol des aromatischen Aldehyds in 25 ml abs. Tetrahydrofuran unter Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Tetrahydrofuran und der gebildete Alkohol werden im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

4-Dimethylamino-5-phenyl-1,3-oxazol (**64a**)

Aus 10,6 g (100 mmol) Benzaldehyd und 15,9 g (100 mmol) **3** erhält man 12,0 g (64%) **64a**, gelbes Öl mit *Kp.* 78–79 °C/0,5 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5812. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,72 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,42 [m, 6H, Ar-H, O-CH=N].
C₁₁H₁₂N₂O Ber.: C 70,18 H 6,43 N 14,88 (188,22) Gef.: C 70,33 H 6,95 N 15,06.

4-Dimethylamino-5-(4-methoxyphenyl)-1,3-oxazol (**64b**)

Nach der allg. Vorschrift werden 13,6 g (100 mmol) 4-Methoxy-benzaldehyd mit 15,9 g (100 mmol) **3** umgesetzt. Ausb.: 12,0 g (55%) **64b**, orangegelbes Öl mit *Kp.* 110–113 °C/0,5 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5883. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,70 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,73 [s, 3H, OCH₃]; 6,85 [d, *J* = 9 Hz, 2H, Ar-H]; 7,63 [d, *J* = 9 Hz, 3H, 2Ar-H, O-CH=N].
C₁₂H₁₄N₂O₂ Ber.: C 66,03 H 6,47 N 12,84 (218,25) Gef.: C 65,93 H 6,62 N 13,07.

5-(2-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-1,3-oxazol (**64c**)

Aus 14,0 g (100 mmol) 2-Chlorbenzaldehyd und 15,9 g (100 mmol) **3** erhält man 13,5 g (61%) **64c**, gelbes Öl mit *Kp.* 98–100 °C/0,5 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5812. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,73 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,36 [m, 4H, Ar-H]; 7,74 [s, 1H, O-CH=N].
C₁₁H₁₁ClN₂O Ber.: C 59,33 H 4,98 Cl 15,92 N 12,58 (222,67) Gef.: C 59,28 H 5,18 Cl 15,69 N 12,71.

5-(3-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-1,3-oxazol (**64d**)

Nach der allgemeinen Vorschrift werden 14,0 g (100 mmol) 3-Chlorbenzaldehyd mit 15,9 g (100 mmol) **3** umgesetzt. Ausb.: 13,0 g (57%) **64d**, gelbliches Öl mit *Kp.* 104–106 °C/0,5 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5942. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,72 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,41 [m, 4H, Ar-H]; 7,70 [s, 1H, O-CH=N].
C₁₁H₁₁ClN₂O Ber.: C 59,33 H 4,98 Cl 15,92 N 12,58 (222,67) Gef.: C 59,60 H 5,13 Cl 15,69 N 12,71.

5-(4-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-1,3-oxazol (**64e**)

Aus 14,0 g (100 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd und 15,9 g (100 mmol) **3** erhält man 12,0 g (54%) **64e** als gelbes Öl mit *Kp.* 90–91 °C/0,2 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5978. – ¹H-NMR (CDCl₃,

TMS): δ/ppm = 2,72 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,27 [d, J = 8 Hz, Ar-H]; 7,03 [d, J = 8 Hz, 2H, Ar-H]; 7,63 [s, 1H, O-CH=N].
C₁₁H₁₁ClN₂O Ber.: C 59,33 H 4,98 Cl 15,92 N 12,58
(222,67) Gef.: C 59,62 H 5,26 Cl 15,70 N 12,58.

5-(2,6-Dichlorphenyl)-4-dimethylamino-1,3-oxazol (64f)

Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 17,5 g (100 mmol) 2,6-Dichlorbenzaldehyd und 15,9 g (100 mmol) **3** 10,0 g (39%) **64f**, gelboranges Öl mit *Kp.* 118–120 °C/0,5 Torr, das zu gelben Kristallen mit *Fp.* 42–43 °C erstarrt.
– ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,73 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,36 [m, 3H, Ar-H]; 7,79 [s, 1H, O-CH=N].
C₁₁H₁₀Cl₂N₂O Ber.: C 51,38 H 3,92 Cl 27,58 N 10,90
(257,12) Gef.: C 51,34 H 4,07 Cl 27,69 N 10,93.

4-Dimethylamino-5-(fur-2-yl)-1,3-oxazol (64g)

Bei der Umsetzung von 19,2 g (200 mmol) Furfural mit 31,8 g (200 mmol) **3** in 50 ml abs. THF erhält man 20,0 g (56%) **64g**, gelbes Öl mit *Kp.* 74–75 °C/0,5 Torr, n_D^{20} = 1,5541.
– ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,82 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,46 [d, J = 7 Hz, 2H, CH=C]; 7,51 [t, J = 7 Hz, 1H, CH=CH]; 7,70 [s, 1H, O-CH=N].
C₉H₁₀N₂O₂ Ber.: C 60,66 H 5,66 N 15,72
(178,19) Gef.: C 60,88 H 5,88 N 15,79.

Umsetzung von **3** mit Benzaldehyd bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

a) ohne Lösungsmittel, unter Abdestillieren des Methanols

15,9 g (100 mmol) **3** und 10,6 g (100 mmol) Benzaldehyd werden in einer Destillationsapparatur bei Feuchtigkeitsausschluss auf ca. 110 °C erhitzt, wobei das gebildete Methanol innerhalb von 3 h abdestilliert wird, dann wird im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 11,2 g (60%) **64a**, gelbes Öl mit *Kp.* 80–82 °C/0,6 Torr, n_D^{20} = 1,5790.

b) unter azeotropem Abdestillieren des Methanols mit Toluol

Ein Gemisch aus 15,9 g (100 mmol) **3**, 10,6 g (100 mmol) Benzaldehyd und 10 g abs. Toluol werden, wie vorstehend beschrieben, 4 h umgesetzt und nach Entfernen des restlichen Toluols im Wasserstrahlpumpenvakuum entsprechend aufgearbeitet. Ausb.: 12 g (64%) **64a**, gelbes Öl mit *Kp.* 78–79 °C/0,5 Torr, n_D^{20} = 1,5812.

c) unter azeotropem Abdestillieren des Methanols mit Toluol und Zutropfen von **3**

10,6 g (100 mmol) Benzaldehyd und 10 g abs. Toluol werden in einer Destillationsapparatur auf 110 °C erhitzt. Dazu tropft man innerhalb 1 h 15,9 g (100 mmol) **3** zu, wobei kontinuierlich das Methanol/Toluol-Azeotrop abdestilliert wird. Nach beendeter Zugabe wird die Destillation noch 0,5 h fortgesetzt, das Toluol im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert. Ausb.: 10,0 g (53%) **64a**, gelbes Öl mit *Kp.* 95–96 °C/0,8 Torr, n_D^{20} = 1,5730.

d) Umsetzung mit überschüssigem Benzaldehyd

Wie bei der Herstellung von **64a** beschrieben, werden 15,9 g (100 mmol) **3** mit 21,2 g (200 mmol) Benzaldehyd in 50 ml abs. Tetrahydrofuran 7 h umgesetzt und anschließend aufge-

arbeitet. Ausb.: 12,0 g (64%) **64a**, gelbes Öl mit *Kp.* 80–86 °C/0,6 Torr, n_D^{20} = 1,5776.

N,N-Dimethyl-*N'*-(2-formylprop-1-en-yl)-formamidin (**65**)

Variante 1: Zu 2,90 g (50,0 mmol) Propionaldehyd in 30 ml abs. Tetrahydrofuran werden unter Rühren 7,96 g (50,0 mmol) **3** getropft und anschließend 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die leichtflüchtigen Anteile werden im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt, die schwerflüchtigen Anteile werden im Ölpumpenvakuum bei 0,001 Torr bei 90 °C Badtemperatur abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wird aus Diethylether umkristallisiert. Ausb.: 1,12 g (16%) **65**, farbloser Feststoff mit *Fp.* 72 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 1,93 [s, 3H, CH₃]; 2,33 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 7,13 [s, 1H, -CH=C]; 7,85 [s, 1H, -CH=N]; 9,15 [s, 1H, CHO].

C₇H₁₂N₂O Ber.: C 59,98 H 8,63 N 19,98
(140,19) Gef.: C 59,82 H 8,51 N 19,84.

Variante 2: Ein trockener Luftstrom wird durch eine Waschflasche, die 2,90 g (50,0 mmol) Propionaldehyd enthält, geleitet. Die mit Propionaldehyd beladene Luft wird während 15 h durch 7,96 g (50,0 mmol) **3** geleitet. Unter weiterem Durchleiten wird noch 5 h auf 60 °C erhitzt. Es wird, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Ausb.: 1,12 g (16%) **65** mit *Fp.* 72 °C.

Variante 3: Zu 7,96 g (50,0 mmol) **3** werden bei 85 °C innerhalb 1 h 2,90 g (50,0 mmol) Propionaldehyd zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante 1 beschrieben. Ausb.: 1,40 g (20%) **65** mit *Fp.* 72 °C.

Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit dem Aminalester **3**

Zu 3,81 g (50,0 mmol) Schwefelkohlenstoff in 40 ml abs. Diethylether tropft man unter Rühren 7,96 g (50,0 mmol) **3**, wobei ein gelber Feststoff ausfällt, der abfiltriert und aus Ethylacetat/Acetonitril (1:1) umkristallisiert wird. Ausb.: 5,30 g (43%) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylaminomethylen)-formamidinium-*N,N*-dimethyldithiocarbaminat (**66**), gelber Feststoff mit *Fp.* 114–115 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 3,22 und 3,42 [je s, 12H, N(CH₃)₂]; 3,62 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 9,92 [s, 2H, =CH-].

C₉H₂₀N₄S₂ Ber.: C 43,52 H 8,12 N 22,55 S 25,81
(248,42) Gef.: C 43,75 H 8,13 N 22,66 S 25,82.

Das Filtrat der Umsetzung wird im Rotationsverdampfer von den leichtflüchtigen Anteilen befreit und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 3,27 g (45%) **2a** mit *Kp.* 98 °C/12 Torr; Lit. [7a]: *Kp.* 102 °C/18 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,92 und 3,33 [jeweils s, 12H, N(CH₃)₂]; 5,17 [s, 6H, OCH₃]; 7,50 [s, 1H, N=CH-N].

N,N-Dimethyl-*N'*-[bis(dimethylamino)methyl]formamidin (**4a**)

In 100 ml abs. Tetrahydrofuran werden 31,5 g (700 mmol) trockenes Dimethylamin gelöst und danach 3,85 g (550 mmol) Lithium in kleinen Stücken zugegeben. Dazu tropft man unter Rühren 18,0 g (140 mmol) Naphthalin in 30 ml abs. Tetrahydrofuran. Der Rückflusskühler auf dem Kolben wird mit Methanol von –60 °C gekühlt (Kryostat). Die Lösung färbt sich dunkelgrün und muss gelegentlich mit Eis gekühlt wer-

den, damit die Temperatur 20–30 °C nicht übersteigt. Während der Naphthalinzugabe wird trockenes Dimethylamin eingeleitet. Nach ca. 3,5 h ist fast das gesamte Lithium gelöst. Mit Hilfe eines Feststoffdosiertrichters werden unter Feuchtigkeitsausschluss innerhalb 1 h 79,5 g (500 mmol) **1a** zugegeben, wobei mit einem Eisbad gekühlt wird. Danach wird eine weitere Stunde bei Raumtemp. gerührt. Man lässt über Nacht im Kühlschrank stehen und saugt unter Feuchtigkeitsausschluss von den ausgeschiedenen Salzen ab. Das Filtrat wird im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Tetrahydrofuran befreit, der Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Die Fraktion mit *Kp.* 50–60 °C/0,5 Torr ist ein Gemisch aus **4a** und Tetralin. Man löst in abs. Diethylether und kühlt auf –20 °C ab, wobei nahezu reines **4a** ausfällt. Das Produkt wird mit wenig eiskaltem abs. Ether gewaschen. Ausb.: 20,0 g (23%) **4a**, farblose, stark hygroskopische Kristalle mit *Fp.* 45–46 °C; Lit. [7h]: *Fp.* 58 °C.

Umsetzung des azavinylogenen Salzes **1a** mit Lithiumdiisopropylamid

In 250 ml abs. Diethylether werden 50,6 (500 mmol) Diisopropylamin und 3,85 g (550 mmol) Lithium (in Form kleiner Stücke) unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man langsam unter Rühren bei Feuchtigkeitsausschluss 26,0 g (250 mmol) Styrol in 50 ml abs. Diethylether. Nach beendeter Zugabe wird erhitzt, bis das Lithium gelöst ist (ca. 0,5 h). Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt und unter Rühren innerhalb von 1,5 h mit Hilfe eines Feststoffdosiertrichters bei 0–5 °C mit 81,5 g (500 mmol) **1a** versetzt. Das Kühlbad wird entfernt. Nachdem der Ansatz Raumtemp. angenommen hat, werden die ungelösten Bestandteile unter Feuchtigkeitsausschluss abgesaugt. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer vom Ether befreit. Das gebildete Ethylbenzol wird zusammen mit Diisopropylamin im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand wird über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert. Ausb.: 8,0 g (8%) **68**, gelbes Öl mit *Kp.* 95–100 °C/0,5 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,70 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 2,94 [s, 12H, N(CH₃)₂]; 7,07 [s, 1H, Ar-H]; Lit. [33]: – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,74 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,01 [s, 12H, N(CH₃)₂]; 7,09 [s, 1H, Ar-H].

Thermolyse des Aminalesters **3**

a) ohne Lösungsmittel

31,8 g (200 mmol) **3** werden bei Ausschluss von Feuchtigkeit unter Rühren auf 125 °C erhitzt (Ölbad maximal 135 °C). Das gebildete Methanol wird kontinuierlich über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen abdestilliert, gleichzeitig entweicht Dimethylamin (ca. 2,5 h). Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über die Kolonne fraktionierend destilliert. Das orangefarbene 2,4,5-Tris(dimethylamino)pyrimidin (**67**) destilliert bei 160–164 °C/1 Torr über und erstarrt zu gelbroten Kristallen mit *Fp.* 45–47 °C, die zur weiteren Reinigung aus abs. Ether umkristallisiert werden. Ausb.: 14,0 g (67%) **67** mit *Fp.* 46–48 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ/ppm = 2,81 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 2,89 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,26 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,56 [s, 1H, Ar-H]; Lit. [33]: – ¹H-NMR (CDCl₃,

TMS): δ/ppm = 2,84 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 2,93 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 3,34 [s, 6H, N(CH₃)₂]; 6,65 [s, 1H, Ar-H].

C₁₀H₁₉N₅ Ber.: C 57,38 H 9,15 N 33,47
(209,29) Gef.: C 57,45 H 9,34 N 33,68.

b) in Lösungsmitteln (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

7,96 g (50,0 mmol) **3** werden in 30 ml des betreffenden Lösungsmittels bei Ausschluss von Feuchtigkeit 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert, **67** siedet bei *Kp.* 105–110 °C/0,01 Torr. Ausbeuten an **67**: in Toluol: 3,05 g (58%); in Xylol: 3,25 g (62%); in Mesitylen: 2,15 g (41%); in 3-Methylpyridin: 3,05 g (58%).

c) in Xylol bzw. Mesitylen bei Gegenwart von Natriumhydrid

7,96 g (50,0 mmol) **3** werden mit 2,18 g (50,0 mmol) Natriumhydridsuspension (55–60%-ig in Paraffinöl) und 30 ml des betreffenden abs. Lösungsmittels versetzt. Es wird wie unter a) beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausbeuten in Xylol: 1,77 g (34%); in Mesitylen: 1,50 g (30%); 2,3,5-Tris(dimethylamino)pyrazin (**68**) mit *Kp.* 80–85 °C/0,001 Torr, *n*_D²⁰ = 1,5350.

Thermolyse des Orthoamids **4a**

17,2 g (100 mmol) **4a** werden unter Rühren bei Ausschluss von Feuchtigkeit 6 h auf 120 °C erhitzt, wobei Dimethylamin entweicht. Dann wird im Ölpumpenvakuum über eine 15 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert. Ausb.: 5,0 g (24%) **67**, gelbrote zähe Flüssigkeit mit *Kp.* 120 °C/0,1 Torr, die bei Raumtemp. erstarrt, *Fp.* 47–49 °C.

Literatur

- [1] Orthoamide LIII. W. Kantlehner, M. Vettel, A. Gissel, E. Haug, G. Ziegler, M. Ciesielski, O. Scherr, R. Haas, J. Prakt. Chem. **2000**, 342, 297
- [2] H. Gold, Angew. Chem. **1960**, 72, 956
- [3] W. Kantlehner, H. Hagen, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 528
- [4] E. Müller, O. Orama, G. Huttner, J. Jochims, Tetrahedron **1985**, 41, 5901
- [5] A. Hamde, E. Müller, J. Jochims, Tetrahedron **1986**, 42, 6645
- [6] J. Gupton, Aldrichchimica Acta **1986**, 19, 43
- [7] a) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H.-J. Bräuner, Synthesis **1985**, 60; b) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H.-J. Bräuner, Chemiker Ztg. **1984**, 108, 368; c) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H.-J. Bräuner, M. Hauber, Chemiker Ztg. **1989**, 113, 257; d) W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H.-J. Bräuner, Chemiker Ztg. **1985**, 109, 433; e) W. Kantlehner, M. Hauber, J. Sommer, R. Jost, E. Haug, B. Schlagenhauf, J. Prakt. Chem. **1993**, 335, 55; f) W. Kantlehner, M. Hauber, Bull., Soc. Chim. Belg. **1994**, 103, 697; g) W. Kantlehner, M. Hauber, M. Vettel, J. Prakt. Chem. **1996**, 338, 403; h) W. Kantlehner, R. Stieglitz, M. Hauber, E. Haug, C. Regele, J. Prakt. Chem. **2000**, 342, 256; i) Zh. A. Krasnaya, V. S. Bogdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1991**, 2348; Chem. Abstr. **1992**, 116, 127797j
- [8] a) H. Brederick, F. Effenberger, D. Zeyfang, K.-A. Hirsch, Chem. Ber. **1968**, 101, 4036; b) H. Brederick, F. Effenberger, K.-A. Hirsch, D. Zeyfang, Chem. Ber. **1970**, 103, 222; c) Ch. Jutz, E. Schweiger, Angew. Chem. **1971**, 83, 886, An-

- gew. Chem. Internat. Ed. Engl. **1971**, *10*, 808; d) Ch. Jutz, R. M. Wagner, A. Kraatz, H. G. Löbering, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 874; e) Zh. A. Krasnaya, V. F. Kucherov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1980**, 1064; Chem. Abstr. **1980**, 93, 132200v; f) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, E. P. Prokof'ev, V. F. Kucherov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1980**, 1362; Chem. Abstr. **1980**, 93, 167706r; g) Zh. A. Krasnaya, O. P. Prokof'ev, V. F. Kucherov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **1980**, 1373; Chem. Abstr. **1980**, 93, 167712r; h) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1983**, 850; Chem. Abstr. **1983**, 99, 97983t; i) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, D. Gusev, E. P. Prokof'ev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1986**, 1596; Chem. Abstr. **1987**, *107*, 23057r; k) A. G. Anderson jun., E. D. Daus, L. G. Kao, J.-F. Wang, J. Org. Chem. **1986**, *51*, 2961; l) Zh. A. Krasnaya, M. Dekaprilevich, L. G. Vorontsova, T. S. Stytsenko, V. S. Bogdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1987**, 1071; Chem. Abstr. **1988**, *108*, 75153j; m) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, V. S. Bogdanov, A. S. Dvornikov, Khim. Geterotsikl. Soedin **1988**, 1325; Chem. Abstr. **1989**, *111*, 133455j; n) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, V. S. Bogdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1988**, 106; Chem. Abstr. **1988**, *109*, 148858a; o) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, V. I. Avdeeva, D. Ya. Shagalova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1989**, 92; Chem. Abstr. **1989**, *111*, 8878y; p) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, V. S. Bogdanov, N. V. Monich, M. M. Kul'chitskii, S. V. Pazenok, L. M. Yagupol'skii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1989**, 636; Chem. Abstr. **1989**, *111*, 59539w; q) Zh. A. Krasnaya, T. S. Stytsenko, V. S. Bogdanov, A. S. Dvornikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1989**, 1323; Chem. Abstr. **1990**, *112*, 76100j; r) Zh. A. Krasnaya, E. V. Grechkina, V. S. Bogdanov, Mendelev. Commun. **1993**, 195; Chem. Abstr. **1994**, *120*, 21642v; s) Zh. A. Krasnaya, E. V. Grechkina, V. S. Bogdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1993**, 1235; Chem. Abstr. **1994**, *120*, 216842o; t) Zh. A. Krasnaya, E. V. Grechina, V. S. Bogdanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1994**, 285; Chem. Abstr. **1995**, *122*, 293401u; u) Zh. A. Krasnaya, Yu. V. Smirnova, A. S. Tatikolov, V. S. Bogdanov, E. V. Nikishova, V. L. Savel'ev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1995**, 537; Chem. Abstr. **1995**, *123*, 339631v
- [9] Eine Zusammenstellung der Übersichtsartikel findet sich unter loc. cit. [7 h] bei W. Kantlehner, R. Stieglitz, M. Hauber, E. Haug, C. Regele, J. Prakt. Chem. **2000**, 342, 256
- [10] E. I. du Pont de Nemours & Co. (H. E. Winberg), US.-Pat. 3,121,084 (February 11, 1964); Chem. Abstr. **1964**, *60*, P 13197d
- [11] Badische -Anilin & Soda-Fabrik AG (Erf. H. Weidinger, H. Eilingsfeld) Belg. Pat. 6 299 72 (1963); Chem. Abstr. **1964**, *61*, 1803c
- [12] H. Brederick, G. Simchen, B. Funke, Chem. Ber. **1971**, *104*, 2709
- [13] H. Brederick, F. Effenberger, A. Hofmann, Chem. Ber. **1964**, *97*, 61
- [14] S. Goya, A. Takadate, T. Tanaka, Yakugaku Zasshi **1976**, *96*, 700; Chem. Abstr. **1976**, *85*, 123882b
- [15] Y. Lin, S. R. Petty, F. M. Lovell, N. A. Perkinson, S. A. Lang Jun., J. Heterocycl. Chem. **1980**, *17*, 1077
- [16] F. Firoozi, K. Javidnia, M. Kamali, A. Fooladi, A. Foroumadi, A. Shafiee, J. Heterocycl. Chem. **1995**, *32*, 123
- [17] K. Sturm, R. Muschaweck, M. Hropot, J. Med. Chem. **1983**, *26*, 1174
- [18] F. Sharrard, J. Meslin, A. Reliquet, F. Reliquet, Sulfur Lett. **1984**, *2*, 51; Chem. Abstr. **1984**, *101*, 90383h
- [19] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem. **1960**, *72*, 210
- [20] H. Brederick, G. Simchen, P. Horn, Chem. Ber. **1970**, *103*, 210
- [21] M. Kiesel, E. Haug, W. Kantlehner, J. Prakt. Chem. **1997**, *339*, 159
- [22] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **1961**, *641*, 1
- [23] G. Kortüm, W. M. Vogel, Z. Elektrochem. **1955**, *59*, 16
- [24] R. W. Hoffmann, M. Reiffen, Chem. Ber. **1976**, *109*, 2565
- [25] H. Gross, A. Rieche, E. Höft, Chem. Ber. **1961**, *94*, 544
- [26] G. Heywang, in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Ed. H. Hagemann, Bd. E4, S. 29, Thieme Verlag Stuttgart 1983
- [27] H. Hartl, H. Pritzkow, J. Jander, Chem. Ber. **1970**, *103*, 652
- [28] J. Parrod, R. Pornin, C. R. Acad. Sci. **1965**, *260*, 1438
- [29] Eine Zusammenstellung aktueller Arbeiten und Übersichtsartikel über die Chemie nucleophiler Carbene findet sich bei F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, Chem. Eur. J. **1999**, *5*, 1931
- [30] R. Gompper, R. Sobotta, Angew. Chem. **1978**, *90*, 810; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1978**, *17*, 760
- [31] T. Ibat, T. Yamashita, M. Kashiuchi, S. Nakano, H. Nakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **1984**, *57*, 2450; Chem. Abstr. **1985**, *102*, 2453o
- [32] F. Wagner, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1972
- [33] Private Mitteilung Prof. Dr. R. Gompper (†), Institut für organische Chemie, Universität München: J. Schelble, Dissertation Universität München 1981
- [34] Private Mitteilung Prof. Dr. G. Simchen, Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart
- [35] Die Methode wurde zur Herstellung von Lithiumdiethylamid beschrieben: M. T. Reetz, R. Urz, T. Schuster, Synthesis **1983**, 540
- [36] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. **1962**, *74*, 129
- [37] H. Brederick, F. Effenberger, H. J. Brederick, Angew. Chem. **1966**, *78*, 984, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1966**, *5*, 971
- [38] C. Regele, Diplomarbeit FH Aalen 1986
- [39] M. Hauber, Dissertation Universität Stuttgart 1989
- [40] H. Brederick, R. Gompper, K. Klemm, H. Rempfer, Chem. Ber. **1959**, *92*, 837
- [41] H. Brederick, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber. **1971**, *104*, 932
- [42] H. Oehme, R. Wustrack, Z. Chem. **1983**, *23*, 374
- [43] J. Gupton, C. Colon, C. Harrison, M. Lizzi, D. Polk, J. Org. Chem. **1980**, *45*, 4522
- [44] H. Brederick, F. Effenberger, H. J. Botsch, H. Rehn, Chem. Ber. **1965**, *98*, 1081
- [45] Handbook of Chemistry and Physics (Ed. R. C. Weast), The Chemical Rubber Co., Cleveland (Ohio), 52nd Ed. 1971/72, C-173
- [46] G. Dedichen, Chem. Ber. **1906**, *39*, 1831
- [47] J. Mitchell, E. Reid, J. Am. Chem. Soc. **1931**, *53*, 1879
- [48] C. Grudmann, R. Rätz, J. Org. Chem. **1956**, *21*, 1037
- [49] K. L. Jensen, G. Felbert, B. Kagi, Acta Chem. Scand. **1966**, *20*, 281
- [50] L. Claisen, Chem. Ber. **1898**, *31*, 1021
- [51] V. Krchnak, Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. **1975**, *40*, 1384

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. W. Kantlehner
Universität Stuttgart
Institut für Organische Chemie
Pfaffenwaldring 55
D-70569 Stuttgart
Fax: Internat. code(0)711 6854269
e-Mail: willi.kantlehner@fh-aalen.de