

Paul Schlack und Werner Richter*, 1)

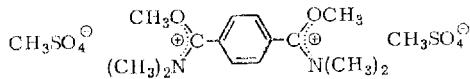
Notiz zur Reaktion aromatischer *N,N*-Dialkyl-carbonsäureamid/ Dimethylsulfat-Addukte mit primären Aminen

Aus dem Institut für Textilchemie der Deutschen Forschungsinstitute für Textilindustrie an der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 4. Juni 1970)

Als Modellreaktion zur Synthese von linearen Polyamidinen wurde die Umsetzung *O*-methylierter aromatischer *N,N*-Dimethyl-carbonsäureamide mit primären Aminen untersucht. Die *O*-Alkylierung disubstituierter Säureamide gelang zuerst mit Trialkyloxoniumsalzen²⁾, später auch mit Dimethylsulfat^{3,4)}.

Setzt man Terephthalsäure-bis-dimethylamid bei 80° mit Dimethylsulfat um, so erhält man ein schlecht zu reinigendes, kristallines Addukt, dessen Analysendaten zwischen den für halbseitige bzw. beidseitige *O*-Methylierung berechneten Werten liegen. Die beim Auflösen des Rohprodukts in Wasser stattfindende Hydrolyse führt aber mit über 90% Ausbeute zu Terephthalsäure-dimethylester und liefert damit den Beweis für das Vorliegen von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-terephthalimidiumsäure-dimethylester-bis-methylsulfat (**1**) als Hauptprodukt.



1

Auch der Vergleich der CO- und SO-Frequenzen mit den entsprechenden Frequenzen des Dimethylbenzamid/Dimethylsulfat-Adduktes⁴⁾ im IR-Spektrum deutet auf 1 hin. Die CO-Banden liegen bei 1665/1627/cm gegenüber 1665/1633/cm in der Vergleichssubstanz und die scharfe SO-Bande bei 1060/cm gegenüber 1056/cm. Der breite SO-Bande von 1 mit zwei Peaks bei 1209 und 1248/cm entspricht im Vergleichsprodukt allerdings nur eine Bande bei 1228/cm.

Bei der Reaktion von **1** mit primären Aminen wurde analog den Umsetzungen von *N,N*-Dimethyl-formimidiumsäureester-Salzen⁵⁾ die Bildung *N,N,N*'-trisubstituierter Amidine erwartet. In der Literatur wird auf die Analogie zur Reaktionsweise der Phosphoroxychlorid-Komplexe solcher *N,N*-Dialkyl-carbonsäureamide mit Aminen verwiesen^{3,6,7)}.

*) Neue Anschrift: Institut für Chemiefasern, Stuttgart-Wangen, Ulmer Straße 227.

¹⁾ Aus der Dissertation *W. Richter*, Univ. Stuttgart 1968.

²⁾ H. Meerwein, P. Börner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrödt und J. Spille, Chem. Ber. **89**, 206 (1956).

³⁾ G. Simchen, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1962.

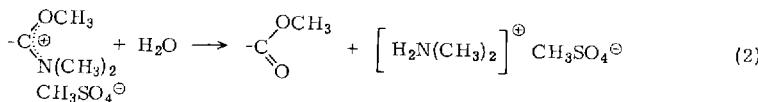
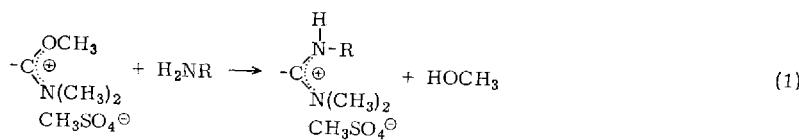
⁴⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961); Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

⁵⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, *Angew. Chem.* **74**, 353 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 331 (1962).

⁶⁾ Farbenfabriken Bayer AG (Erf. J. Bede), Belg. Pat. 540 870 (1955).

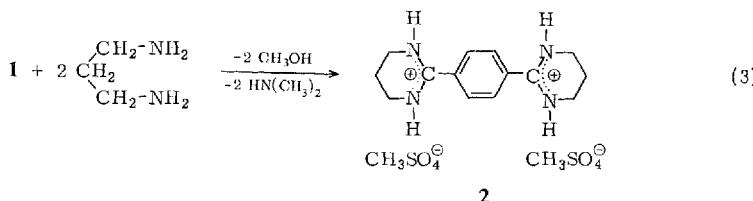
⁷⁾ H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm und H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).

Bei der Aminolyse reagiert die Esterfunktion (Abspaltung von Methanol nach Gl. (1)), bei der Hydrolyse⁸⁾ dagegen die Amidfunktion (Abspaltung von Dimethylaminsalz nach Gl. (2)).

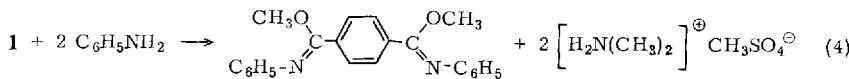


Für die Bevorzugung des jeweiligen Reaktionswegs wird die Stabilität der entstehenden Salze bzw. die Basizität der Amidine oder Amine bestimmt sein.

Bei der Umsetzung mit dem schwerflüchtigen 1,6-Diamino-hexan wurde die Abspaltung von Dimethylamin beobachtet und diese als Hinweis auf den Reaktionsweg analog (2) gewertet. Auch bei der Umsetzung von **1** mit 1,3-Diamino-propan wird Dimethylamin frei. Hier entstand in guter Ausbeute das Salz **2** von Terephthalsäure-bis-[*N,N'*-trimethylen-amidin].



Der Reaktionsverlauf zum Tetrahydropyrimidinring kann nach beiden Wegen erklärt werden. Im Falle (1) müßte nach erfolgter Amidinbildung eine Umamidinierung oder Aminolyse des Amidins erfolgen. Analog (2) würde der durch Aminaustausch zunächst entstehende Imidsäureester unter Methanolabspaltung aminolyiert. Um solche Folgereaktionen zu unterdrücken, wurde als schwächer basisches primäres Amin Anilin herangezogen. In diesem Falle schien eine Analogie vorzuliegen zur schon bekannten Reaktion des Terephthalsäure-bis-dimethylamid/Phosphoroxychlorid-Komplexes mit Anilin, die zur Bildung von Terephthalsäure-bis-[*N,N*-dimethyl-*N'*-phenyl-amidin]⁸⁾ führt. Bei der Umsetzung von **1** mit Anilin wird nun aber kein Amidin, sondern *N,N'*-Diphenyl-terephthaldimidsäure-dimethyl-ester (**3**) gebildet (Gl. (4)). Das Reaktionsprodukt war identisch mit einer aus Terephthalsäure-bis-[phenylimid-chlorid] und Natriummethylat synthetisierten Vergleichssubstanz.



3

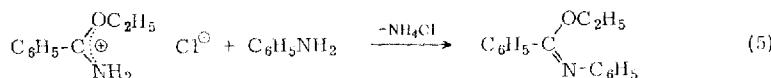
Die $\text{N}=\text{C}$ -Absorptionsfrequenz bei 1655/cm liegt vergleichbar mit der für *N*-Phenyl-benzimidäure-methylester in CCl_4 bei 1665/cm und in CHCl_3 bei 1663/cm angegebenen Absorption⁹⁾.

8) *H. Bredereck und K. Bredereck*, Chem. Ber. **94**, 2288 (1961).

9) *J. Fabian und M. Legrand*, Bull. Soc. chim. France **1956**, 1462.

Mit der Bildung von **3** ist bewiesen, daß der bislang nur bei der Hydrolyse beobachtete Reaktionsweg (2) auch bei der Umsetzung mit primären Aminen möglich ist.

Eine analog verlaufende Umsetzung wurde schon von *Lossen*¹⁰⁾ aufgefunden. Bei der Bildung von *N*-Phenyl-benzamidin aus Benzimidäure-äthylester-hydrochlorid und Anilin wurde als stabile Zwischenstufe *N*-Phenyl-benzimidäure-äthylester isoliert (Gl. (5)).



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Dimethylsulfat-Addukte aromatischer, dialkylierter Säureamide mit primären aromatischen Aminen Imidsäureester bilden, daß aber über die Reaktionsweise mit aliphatischen primären Aminen noch keine eindeutige Aussage möglich ist.

Wir danken dem *Bundeswirtschaftsministerium*, der *Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen* (Forschungsvorhaben 982) und dem *Forschungskuratorium Gesamttextil* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Terephthalsäure-bis-dimethylamid/Dimethylsulfat-Addukt 1: 4.40 g (20 mMol) *Terephthalsäure-bis-dimethylamid* und 6.30 g (50 mMol) *Dimethylsulfat* wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Das Amid löste sich teilweise, ehe der gesamte Ansatz durchkristallisierte. Reinigung durch mehrmaliges Verreiben unter absol. Äther. Ausb. 9.0 g (95%). Schmp. 130–131°. Zur Analyse wurde bei 40° über P₂O₅ getrocknet.

Bis-Dimethylsulfat-Addukt: C₁₆H₂₈N₂O₁₀S₂ (472.5) Ber. N 5.93 S 13.57

Mono-Dimethylsulfat-Addukt: C₁₄H₂₂N₂O₆S (346.4) Ber. N 8.09 S 9.26
Gef. N 7.02 S 12.10

Zur weiteren Charakterisierung wurden 1.00 g **1** in 30 ccm *Wasser* hydrolysiert. Es entstanden farblose Nadeln, die als *Terephthalsäure-dimethylester* identifiziert wurden. Ausb. 380 mg (93%), Schmp. 140–141°.

Terephthalsäure-bis-[*N,N'*-trimethylen-amidinium]-bis-methylsulfat (2): In eine gut gerührte Aufschämmung von 20 mMol **1** in absol. Methanol wurden bei 20° innerhalb von 1 Stde. 2.956 g (40 mMol) *1,3-Diamino-propan* eingetropft. In exothermer Reaktion entstand eine farblose, klare Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei 40–50° blieb eine trübe, viskose Masse zurück, die, in absol. Äthanol aufgenommen und mit Äthylacetat versetzt, kristallisierte und in gleicher Weise umkristallisiert wurde. Ausb. 4.7 g (54%) *Bis-methylsulfat 2*, Schmp. 257–261°.

C₁₄H₂₀N₄]C₂H₆O₈S₂ (466.5) Ber. C 41.19 H 5.62 N 12.01 S 13.75
Gef. C 40.16 H 5.49 N 11.98 S 13.30

Durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des *Bis-methylsulfats 2* mit einer konz. *Natrium-perchlorat*-Lösung konnte das aus Äthanol umkristallisierbare *Bis-perchlorat* (entspr. **2**) in farblosen Kristallen erhalten werden, Schmp. >360°.

C₁₄H₂₀N₄]Cl₂O₈ (443.3) Ber. C 37.94 H 4.55 Cl 15.99 N 12.64
Gef. C 37.73 H 4.32 Cl 15.77 N 12.13

¹⁰⁾ *W. Lossen*, Liebigs Ann. Chem. **265**, 136 (1891).

Die *freie Base* (entspr. 2), abgeschieden aus der wäßrigen Lösung des Salzes mit eiskalter Natronlauge, schmolz nach Umlkristallisieren aus Nitrobenzol bei 287–290° (Zers.).

$C_{14}H_{18}N_4$ (242.3) Ber. C 69.39 H 7.49 N 23.12 Gef. C 69.44 H 7.41 N 22.95

N,N'-Diphenyl-terephthalimidäure-dimethylester (3): Zur Aufschämmung von 40 mMol 1 in 50 ccm absol. Methanol wurden bei –10° unter Röhren innerhalb von 1 Stde. 7,45 g (80 mMol) *Anilin* zugegeben und noch 1 Stde. bei auf 0° ansteigender Temperatur weitergerührt. Die gelblichen Nadeln wurden abfiltriert und mit Methanol gewaschen; aus Äthanol Schmp. 146–147°, Ausb. 7,35 g (54%).

$C_{22}H_{20}N_2O_2$ (344.4) Ber. C 76.72 H 5.85 N 8.14 Gef. C 76.40 H 6.06 N 8.17

Strukturbeweis für 3: Bei allmählichem Eintragen von *Terephthalsäure-bis-[phenylimidchlorid]*¹¹⁾ in *Natriummethylat*-Lösung bei 20° und nachfolgendem Erwärmen entstand in 87proz. Ausbeute der *Bis-imidsäureester* 3. Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte wurde durch Misch-Schmp. und Vergleich der IR-Spektren bestätigt.

¹¹⁾ *Monsanto Co.* (Erf. J. R. Holsten und M. R. Lilyquist), Amer. Pat. 3 210 422 (1962), C. A. 63, 17990 c (1965).

[200/70]