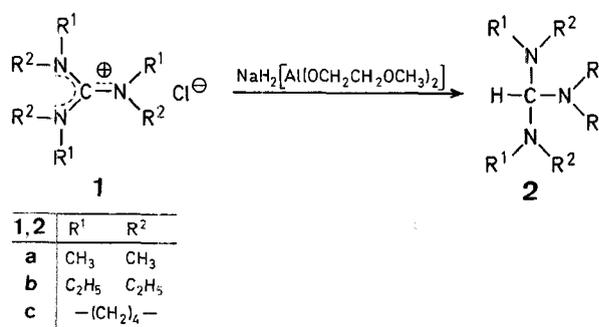


gangsmaterialien entweder teuer, hygroskopisch oder nur über mehrstufige Reaktionen zugänglich.

Im Gegensatz zu den genannten Verfahren, die von Ameisensäure-Derivaten ausgehen, haben wir versucht, Tris[dialkylamino]methane aus Kohlensäure-Derivaten herzustellen.

In der Literatur sind schon erfolglose Versuche beschrieben, Tris[dimethylamino]methan aus *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidinium-iodid und Natriumhydrid in Ether zu gewinnen<sup>20</sup>. Vermutlich mißlang die Umsetzung infolge der Unlöslichkeit der Reaktionspartner, denn die strukturell mit Guanidinium-Salzen verwandten *N,N*-Dialkyl-[bis(alkylmercapto)methylen]-iminium-Salze lassen sich mit komplexen Reduktionsmitteln zu Amidthioacetalen reduzieren<sup>21</sup>. Wir versuchten daher, die besser löslichen *N,N,N',N',N'',N''*-Hexaalkylguanidinium-chloride (**1**)<sup>22</sup> zu reduzieren. In der Tat erhielten wir bei der Einwirkung von Natrium-dihydrido-bis[2-methoxyethoxy]aluminat die Tris[dialkylamino]methane (**2**) mit befriedigenden Ausbeuten.



## Eine einfache Synthese für Tris[dialkylamino]methane

Willi KANTLEHNER\*

Fachhochschule Aalen, Fachbereich Chemie, Beethovenstr. 1, D-7080 Aalen, Federal Republic of Germany

Peter SPEH, Hans J. BRÄUNER

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80, Federal Republic of Germany

Für die als starke Formylierungsmittel bekannten<sup>1</sup> Tris[dialkylamino]methane (**2**) sind eine Reihe von Synthesen beschrieben. So wurden Tris[dialkylamino]methane aus Chloroform durch Einwirkung von Alkali amid<sup>2,3</sup>, sekundären aliphatischen Aminen<sup>4</sup> bzw. Aziridinen<sup>5</sup> in Gegenwart von Alkoholen bzw. unter Phasentransfer-katalyse<sup>6</sup> erhalten. Weitere Verfahren zur Herstellung der Verbindungen **2** beruhen auf der Umsetzung von Lithium-dialkylamiden mit *N,N*-Dialkylchloromethylen-iminium-chloriden<sup>7</sup>, *N,N,N',N'*-Tetraalkylformamidinium-chloriden<sup>8,9,10</sup>, Orthoestern<sup>11</sup> und Bis[dialkylamino]acetonitrilen<sup>12</sup>. Triaminomethane entstehen bei der Dismutierung von Aminalestern<sup>2,13,14,15</sup> ebenso wie bei der Umaminierung von Aminalestern<sup>16</sup> bzw. Amidacetalen<sup>4</sup>. Schließlich gelingt die direkte *N,N*-Acetalisierung von *N,N*-Dialkylformamiden mit Hilfe von Tetrakis[dimethylamino]titan<sup>17,18,19</sup>.

Gerade die präparativ ergiebigsten Verfahren<sup>7,8-12,17,18,19</sup> sind mit Mängeln behaftet. Einerseits werden teure und nur mit wesentlichem experimentellem Mehraufwand zu handhabende Lithium-dialkylamide eingesetzt, deren Verwendung eine Synthese der Verbindungen **2** im größeren Maßstab erschwert. Andererseits sind die zusätzlich benötigten Aus-

### Tris[dimethylamino]methan (**2a**)<sup>23</sup>:

*N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylguanidinium-chlorid<sup>22</sup> (**1a**; 179.5 g, 1 mol) wird unter Argon in absol. Benzol (400 ml) suspendiert. Zu der auf 50°C erwärmten Suspension läßt man unter Rühren eine 70proz. Lösung von Natriumdihydrido-bis[2-methoxyethoxy]aluminat (145 g, 0.5 mol) in Benzol tropfen. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bei 60°C gerührt. Danach wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand über eine 25 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktioniert; Ausbeute: 79.8 g (55%); Kp: 45-48°C/14 torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4352 (Lit.<sup>8</sup>, Kp: 42-43°C/12 torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4349).

Analog erhält man *Tris[diethylamino]methan* (**2b**); Ausbeute: 42%; Kp: 114°C/18 torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4550 (Lit.<sup>8</sup>, Kp: 106-107°C/12 torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.4547) und *Tris[pyrrolidino]methan* (**2c**); Ausbeute: 33%; Kp: 90-92°C/0.03 torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5040; (Lit.<sup>8</sup>, Kp: 94-95°C/0.5 torr).

Eingang: 4. Februar 1981

(geänderte Fassung: 10. September 1981;

auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht)

\* Korrespondenzautor.

<sup>1</sup> Übersichtsartikel: J. Gloede, L. Hasse, *Z. Chem.* **9**, 201 (1961).

R. DeWolfe, *Carboxylic Ortho Acid Derivatives*. Academic Press, New York, London, 1970.

G. Simchen, in *Methodicum Chemicum*, Band 6 (C-N-Verbindungen), herausgegeben von F. Zymalkowski, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1974.

W. Kantlehner, in *The Chemistry of Acid Derivatives, Supplement B, Part 1*, S. Patai, Ed., John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1979, S. 533.

G. Simchen, in *Iminium Salts in Organic Chemistry, Part 2*, H. Böhme, H. G. Viehe, Eds., John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto, 1979, S. 393.

<sup>2</sup> D. H. Clemens, E. Y. Shropshire, W. D. Emmons, *J. Org. Chem.* **27**, 3664 (1962).

<sup>3</sup> D. H. Clemens, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2588 (1961).

- <sup>4</sup> J. W. Scheeren, R. J. F. Nivard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 289 (1969).
- <sup>5</sup> W. Funke, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 15 (1969).
- <sup>6</sup> J. Graefe, I. Fröhlich, M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **14**, 434 (1974).
- <sup>7</sup> H. J. Brederock, *Dissertation*, Universität Stuttgart, 1969.
- <sup>8</sup> H. Brederock, F. Effenberger, T. Brendle, *Angew. Chem.* **78**, 147 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 132 (1966).
- <sup>9</sup> H. Brederock, F. Effenberger, T. Brendle, H. Muffler, *Chem. Ber.* **101**, 1885 (1968).
- <sup>10</sup> H. Winberg, *U. S. Patent* 3 239 534 (1966); *C. A.* **64**, 17425 (1966).
- <sup>11</sup> H. Cuvigny, H. Normant, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **270**, 2146 (1970).
- <sup>12</sup> W. Kantlehner, T. Maier, P. Speh, *Synthesis* **1979**, 342.
- <sup>13</sup> H. Brederock, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann, P. Grieshaber, *Chem. Ber.* **101**, 41 (1968).
- <sup>14</sup> G. Simchen, H. Hoffmann, H. Brederock, *Chem. Ber.* **101**, 51 (1968).
- <sup>15</sup> H. Brederock, G. Simchen, H. Hoffmann, P. Horn, R. Wahl, *Angew. Chem.* **79**, 311 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 356 (1967).
- <sup>16</sup> H. Brederock, G. Simchen, H. U. Schenck, *Chem. Ber.* **101**, 3058 (1968).
- <sup>17</sup> H. Weingarten, W. A. White, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 850 (1966).
- <sup>18</sup> H. Weingarten, W. A. White, *J. Org. Chem.* **31**, 2874 (1966).
- <sup>19</sup> J. D. Wilson, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **33**, 1246 (1968).
- <sup>20</sup> H. Böhme, F. Soldan, *Chem. Ber.* **94**, 3112 (1961).
- <sup>21</sup> K. Hiratami, T. Nakai, M. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 3872 (1973).
- <sup>22</sup> W. Kantlehner et al., *Synthesis* **1983**, 904.  
W. Kantlehner, H. Hagen, *German Patent (DOS)* 2716477, BASF AG (1978); *C. A.* **90**, 38552 (1979).  
W. Kantlehner, H. Hagen, *German Patent (DOS)* 2718275, BASF AG (1978); *C. A.* **90**, 86777 (1979).
- <sup>23</sup> H. Hagen, W. Kantlehner, P. Speh, *German Patent (DOS)* 2826011, BASF AG (1980); *C. A.* **92**, 197913 (1980).