

# Orthoamide und Iminiums Salze, LXXXV [1]. Die Synthese von starken Formylierungsmitteln im präparativen Großmaßstab: *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin und Formyl-aalen [Tris(diformylamino)methan]

Orthoamides and Iminium Salts LXXXV [1]. The Synthesis of Strong Formylating Reagents on a Large Preparative Scale: *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazine and Formyl-aalen [Tris(diformylamino)methane]

Willi Kantlehner<sup>a,b</sup>, Georg Ziegler<sup>a</sup>, Oliver Scherr<sup>a</sup>, Markus Vettel<sup>a</sup> und Sylvia Leonhardt<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fakultät Chemie/Organische Chemie, Hochschule Aalen, Beethovenstr. 1, D-73430 Aalen, Germany

<sup>b</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. Willi Kantlehner. Fax: +49(7361)5762250.

E-mail: [willi.kantlehner@htw-aalen.de](mailto:willi.kantlehner@htw-aalen.de)

Z. Naturforsch. **2014**, 69b, 533–540 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-3271

Received October 3, 2013

Professor Ivo C. Ivanov zum 70. Geburtstag gewidmet

*N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazine (**3**) can be prepared in good yields by heating of *N,N'*-diformylhydrazine (**5**) with *N,N*-diformylacetamide (**6**). The reaction of methanesulfonyl chloride with sodium diformamide (**10**) in a molar ratio of 2 : 5 in acetonitrile affords tris(diformylamino)methane (formyl-aalen, **2**). Both reactions were used to prepare **3** and **2** in large quantities (*ca.* 200 to 400 g). A mechanism is proposed for the formation of **2** from methanesulfonyl chloride and **10**.

**Key words:** Large-scale Preparation, Formylating Reagents, *N,N'*-Diformylhydrazine, *N,N*-Diformylacetamide, *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazine, Sodium Diformamide, Tris(diformylamino)methane (Formyl-aalen)

## Einleitung

In mehreren Arbeiten haben wir über die Synthese aromatischer Aldehyde mit Hilfe der Oligoformylamin-Derivate **1–3** und Tris(dichlormethylamin) (**4**) berichtet (Abb. 1) [2]. Kürzlich haben wir auch Methoden beschrieben, die es ermöglichen, Triformamid (**1**) [3] und Tris(dichlormethylamin) (**4**) [1] im größeren Maßstab herzustellen.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen geschildert, deren Ziel es war, Syntheseverfahren für Formyl-aalen [Tris(diformylamino)methan] (**2**) und *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin **3** auszuarbeiten, die auch im präparativen Großmaßstab durchführbar sind.

## Ergebnisse und Diskussion

### *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**)

Das Hydrazinderivat **3** wurde erstmals in einer Dissertation beschrieben. Es entsteht bei der Um-

setzung von *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) mit *N,N*-Diformylacetamid (**6**) [4] (Schema 1).

In einer vier Jahre später eingereichten Dissertation wurde die Synthese von **3** aus Carbazinsäure-*tert*-butylester und *N,N*-Diformylacetamid (**6**) mit 73 % Ausbeute beschrieben [5] (Schema 2).

Das Hydrazinderivat **3** wurde auch bei der Umsetzung von Natriumdiformamid und Methansulfonylchlorid in Dichlormethan zu *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) gebildet [6]. Dabei wurde der nach 10-stündigem Erhitzen erhaltene Feststoff noch 7 h in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert. Nach dem Eindampfen und Umkristallisieren wurde *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) mit einer Ausbeute von 36 % erhalten. Für das Produkt wurde kein Schmelzpunkt mitgeteilt. Bei diesem Syntheseverfahren dürfte Triformamid (**1**) auf das Hydrazinderivat **5** formylierend unter Bildung von **3** einwirken. Es ist nämlich bekannt, dass sich Triformamid (**1**) aus Methansulfonylchlorid und Natriumdiformamid (**7**) bildet [3, 4]. Da die

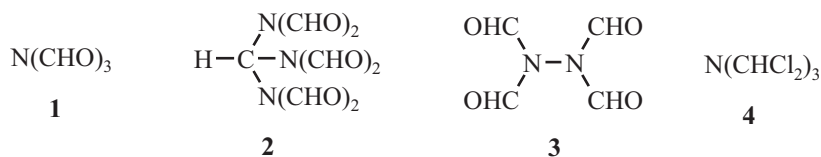
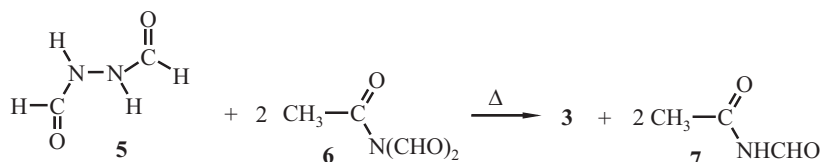
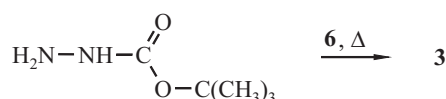


Abbildung 1. Neuartige Formylierungsmittel.

Schema 1. *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) aus *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) und *N,N*-Diformylacetamid (**6**).Schema 2. *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) aus Carbazinsäure-*tert*-butylester und *N,N*-Diformylacetamid (**6**).Tabelle 1. Ausbeute von *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) bei der Formylierung von *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) mit *N,N*-Diformylacetamid (**6**) bei unterschiedlichen Ansatzgrößen.

Versuch Nr.	Edukte Masse in g (Stoffmenge in mol)		Produkt <b>3</b> Ausbeute in g (Ausbeute in %)	Schmp. [°C] (Zers.)
	<b>5</b>	<b>6</b>		
1	8,8 (0,1)	24,0 (0,021)	11,1 (77) <sup>a</sup>	180–183
2	44 (0,5)	115 (1,00)	53,8 (76) <sup>b</sup>	180–183
3	43,60 (0,495)	114 (0,99)	60,7 (85) <sup>b</sup>	180–183
4	70,4 (0,80)	189 (1,60)	94,5 (82) <sup>c</sup>	180–183
5	110 (1,25)	287,5 (2,50)	158,1 (87,8) <sup>d</sup>	180–183
6	133,8 (1,52)	438 (3,04)	192,5 (88) <sup>e</sup>	180–183
7	220 (2,50)	575 (5,00)	268,4 (75) <sup>f</sup>	180–183

Zur Ausfällung von **3** zugesetzte Menge an *tert*-Butyl-methylether: <sup>a</sup> 25 mL; <sup>b</sup> 70 mL; <sup>c</sup> 100 mL; <sup>d</sup> 170 mL (bei <sup>b,c,d</sup> wurde der Ether vor der Zugabe auf 70 °C erwärmt); <sup>e</sup> 170 mL (vor Zugabe auf 50 °C erwärmt); <sup>f</sup> 350 mL (vor Zugabe auf 50 °C erwärmt).

Formylierungspotentiale von Triformamid (**1**) und Acetyldiformamid (**6**) vergleichbar sind, sollte auch die Umsetzung von **1** und **5** zu **3** möglich sein.

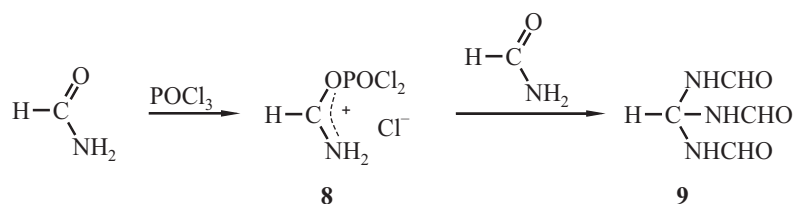
Wir haben nun untersucht, ob die zu **3** führende Umsetzung von *N,N'*-Diformylhydrazin mit *N,N*-Diformylacetamid, für das wir kürzlich ein im präparativen Großmaßstab durchführbares Darstellungsverfahren mitgeteilt haben [3], auch mit größeren Stoffmengen durchführbar ist.

Wird ein Gemisch aus 0,1 mol *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) und 0,2 mol *N,N*-Diformylacetamid (**6**) unter Feuchtigkeitsausschluss erhitzt, so setzt bei *ca.* 90 °C eine exotherme Reaktion ein. Wird der Ansatz *ca.* 2 h bei dieser Temperatur gehalten, so lässt sich nach dem Abkühlen auf *ca.* 70 °C durch Zugabe von *tert*-Butyl-methylether *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) abscheiden. Auf diese Weise lassen sich problemlos bis zu 0,5 mol **5** mit **6** umsetzen. Geht man über diese Ansatzgröße hinaus, muss die Reaktionstemperatur sorgfältig kontrolliert werden, sobald die Reaktion angesprungen ist. Übersteigt die Reaktionstemperatur 140 °C, so sinkt die Ausbeute an Tetraformylhydrazin deutlich. In Tabelle 1 sind die Produktausbeuten zusammengefasst, die bei Umsetzungen mit wachsenden Ansatzgrößen erhalten wurden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Verfahren ohne Ausbeuteverluste vom 0,1-molaren bis in den

2,5-molaren Maßstab übertragen lässt. Bei Ansätzen ab etwa 0,5 mol empfiehlt es sich, den zur Ausfällung des Produkts zugesetzten *tert*-Butyl-methylether vor der Zugabe auf Temperaturen zwischen 50 und 70 °C zu erwärmen. Der Ansatz kühlt dann langsamer ab und erstarrt nicht völlig durch Abscheidung von *N*-Formylacetamid (**7**). Das *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**2**) kann dann bei 30–40 °C problemlos abgetrennt werden.

Die Reaktionstemperatur lässt sich auch bei größeren Ansätzen bequem kontrollieren, wenn bei der Reaktion Xylol (etwa das 1,2-fache der Masse des *N,N'*-Diformylhydrazins (**5**) in Form des technischen Isomerengemischs) zugesetzt wird. Bei kleineren Ansätzen steigen die Reaktionstemperaturen nur auf 100–120 °C. Bei größeren Ansätzen kann die Tem-

Schema 3. Tris(formylamino)methan (**9**) aus Formamid und Phosphorylchlorid.Tabelle 2. *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) aus *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) mit *N,N*-Diformylacetamid (**6**) in Xylol.

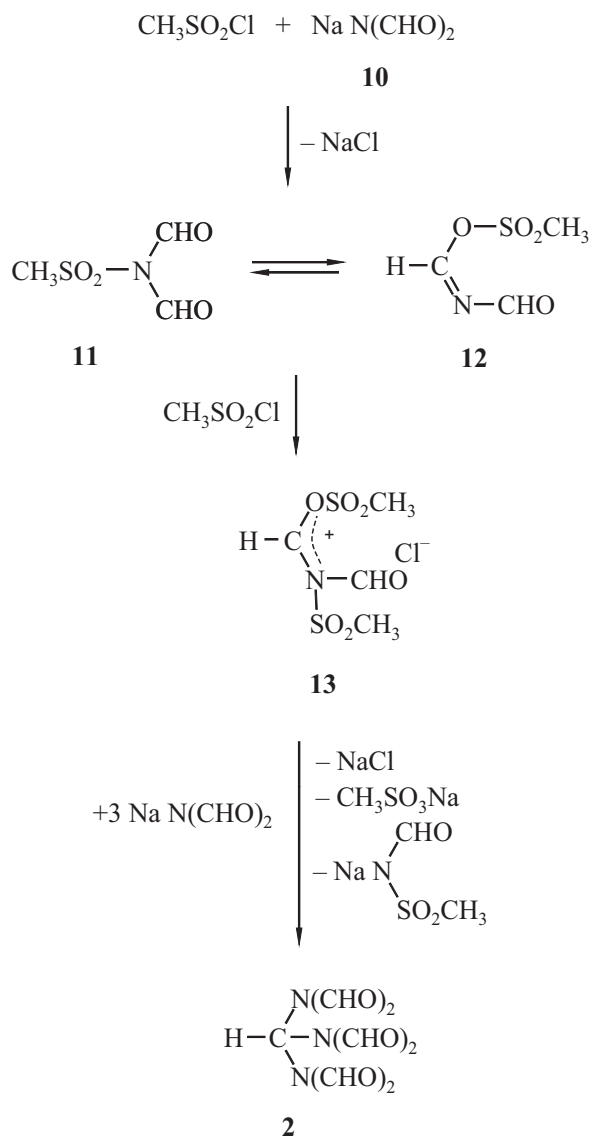
Versuch Nr.	Edukte		Produkt <b>3</b> Ausbeute in g (Ausbeute in %)	Schmp. [°C] (Zers.)
	Masse in g (Stoffmenge in mol) <b>5</b>	Masse in g (Stoffmenge in mol) <b>6</b>		
1	8,8 (0,1)	24,15 (0,21) <sup>a</sup>	12,5 (82,5) <sup>b</sup>	180–183
2	8,8 (0,1)	24,0 (0,21) <sup>a</sup>	12,4 (86) <sup>c</sup>	180–183
3	44 (0,5)	122 (1,06) <sup>d</sup>	62 (87) <sup>e</sup>	180–183
4	44 (0,5)	122 (1,06) <sup>f</sup>	66,2 (93) <sup>e</sup>	180–183
5	172 (1,95)	565 (3,90) <sup>g</sup>	239 (85) <sup>h</sup>	180–183

Lösungsmittel: <sup>a</sup> 10 mL Xylol; <sup>b</sup> 25 mL (von 70 °C) *tert*-Butyl-methylether; <sup>c</sup> 25 mL (von 60 °C) *tert*-Butyl-methylether; <sup>d</sup> 60 mL Xylol; <sup>e</sup> 70 mL (von 60 °C) *tert*-Butyl-methylether; <sup>f</sup> 70 mL Xylol; <sup>g</sup> 180 mL Xylol; <sup>h</sup> 280 mL (von 60 °C) *tert*-Butyl-methylether.

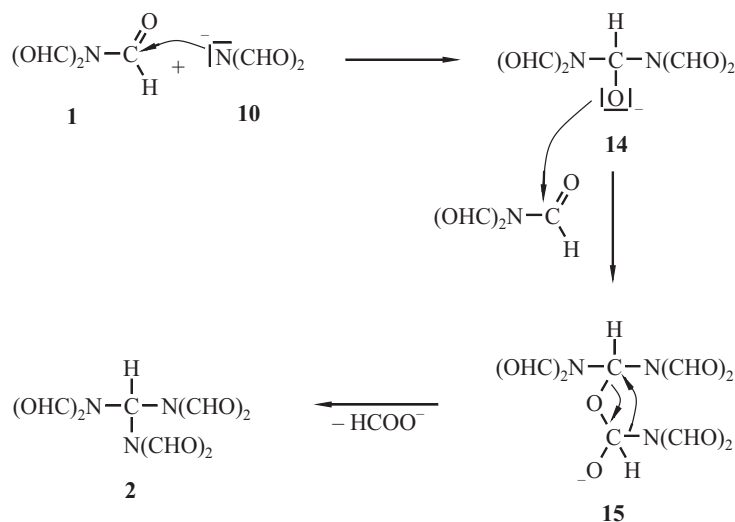
peratur durch den Xylolzusatz maximal auf Werte um 135 °C steigen. Das Xylol siedet dann unter Rückfluss, wodurch eine Überhitzung der Ansätze zuverlässig vermieden wird. Zu Vergleichszwecken wurde eine Reihe von Versuchen zur Herstellung von *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) nach diesem Verfahren unternommen, wobei die Ansatzgrößen gesteigert wurden. Die Ergebnisse der Untersuchungen finden sich in Tabelle 2. Unabhängig von der Ansatzgröße wurden in allen Fällen Ausbeuten über 82 % erzielt. Wir empfehlen daher diese Verfahrensvariante zur Herstellung von **3** im größeren Maßstab.

#### Tris(diformylamino)methan (Formyl-aalen, **2**)

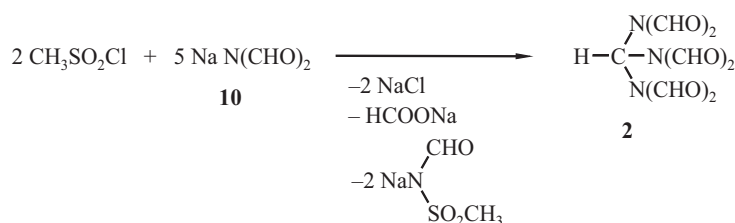
Bei der Synthese von Triformamid (**1**) aus Natriumdiformamid (**10**) und Methansulfonylchlorid wurde bei einigen Versuchen Tris(diformylamino)methan (Formyl-aalen, **2**) als Nebenprodukt gefunden [3]. Nun ist bekannt, dass sich Tris(formylamino)methan (**9**) bei der Einwirkung von Alkylierungs- und Acylierungsmitteln sowie anorganischen Säuren wie  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auf Formamid bildet [7] (Schema 3).

Schema 4. Bildungsmechanismus von Formyl-aalen (**2**) über das Iminiumsalz **13**.





Schema 6. Die Bildung von Formyl-aalen (**2**) aus Triformamid (**1**) und Natriumdiformamid (**10**).



Schema 7. Stöchiometrische Gleichung für die Bildung von Formyl-aalen (**2**) aus Methansulfonylchlorid und Natriumdiformamid.

noch *ca.* 24% Tris(diformylamino)methan isolieren. Das seinerzeit schwer erklärbares Resultat ist nun leicht interpretierbar, wenn man annimmt, dass sich das im Überschuss vorhandene Natriumdiformamid mit Triformamid zum Tris(diformylamino)methan (**2**) umgesetzt hat. Es wurde nun versucht, durch Umsetzung von Methansulfonylchlorid und Natriumdiformamid (**10**) im Stoffmengenverhältnis 2 : 5 in Acetonitril Tris(diformylamino)methan (**2**) zu erhalten. Bei kleineren Ansätzen (0,2–0,5 mol Produkt) konnte so Tris(diformylamino)methan (**2**) – abhängig von den Bedingungen – mit Ausbeuten zwischen 50 und 70% dargestellt werden. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengefasst, die bei Versuchen zur Herstellung größerer Mengen von Formyl-aalen **2** erhalten wurden. (Dabei wurden 4–8 mol Methansulfonylchlorid mit 10–20 mol Natriumdiformamid in 2–4 Liter trockenem Acetonitril umgesetzt).

Wie schon bei der Herstellung von Triformamid aus Methansulfonylchlorid und Natriumdiform-

amid festgestellt wurde [3], ist auch hier eine geringe Korngröße des Natriumdiformamids wichtig. Die erforderliche Feinteiligkeit wird erreicht, wenn die Natriumdiformamid-Suspension in Acetonitril *ca.* 5 min mit einem Ultrarührer behandelt wird. Wird das in Acetonitril suspendierte Natriumdiformamid nicht ausreichend lang, z. B. nur *ca.* 2 min, mit dem Ultrarührer zerkleinert, so nimmt die Ausbeute an Tris(diformylamino)methan deutlich ab (vgl. Versuche 2, 3 und 6).

Die Versuche zeigen aber auch ganz deutlich, wie wichtig neben dem Zerteilungsgrad auch die Qualität des Natriumdiformamids zur Erzielung guter Ausbeuten ist. Natriumdiformamid (**10**), das nach der Azeotropmethode mit technischer Natriummethanolat-Lösung in Methanol hergestellt wurde, ist ohne Qualitätsverlust nicht längere Zeit lagerfähig. Wird gealtertes, verbackenes Natriumdiformamid verwendet, führt dies zu deutlich schlechteren Ausbeuten an Tris(diformylamino)methan (Versuche 1 und 7,

Tabelle 3. Tris(diformylamino)methan (**2**) aus Methansulfonylchlorid und Natriumdiformamid (**10**) in absol. Acetonitril.

Versuch Nr.	Stoffmengen der Edukte [mol] Methansulfonylchlorid (Natriumdiformamid)	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
1	4 (10)	a	30 <sup>b</sup>	140
2 und 3	4 (10)	a	47 bzw. 49 <sup>c</sup>	141
4	4 (10)	a	54 <sup>d</sup>	141
5	4 (10)	e	70 <sup>d</sup>	141
6	6 (15)	a	29 <sup>f</sup>	140
7	8 (20)	a	18 <sup>g</sup>	140
8	8 (20)	a	46 <sup>d</sup>	141

<sup>a</sup> Natriumdiformamid in Acetonitril vorlegen und mit dem Ultrarührer 5 min zerkleinern und suspendieren, Methansulfonylchlorid bei 0–5 °C zutropfen, 1 h bei 0 °C und 5 h bei 30 °C rühren, 16 h bei 20 °C stehen lassen; <sup>b</sup> das Natriumdiformamid (nach der Azeotropmethode hergestellt und *ca.* 1 Monat gelagert) war etwas verbacken; <sup>c</sup> Natriumdiformamid wurde aus Formamid und Natriumethanolat hergestellt; <sup>d</sup> Natriumdiformamid wurde mit der Azeotropmethode hergestellt und sofort verwendet; <sup>e</sup> Methansulfonylchlorid bei 0–5 °C zutropfen, 1 h bei 0 °C dann 10 h bei 80 °C rühren; <sup>f</sup> das Natriumdiformamid wurde nur 2 min mit dem Ultrarührer zerkleinert; <sup>g</sup> das Natriumdiformamid (dargestellt nach der Azeotropmethode, 3 Monate gelagert) war stark verbacken.

Tabelle 3). Reproduzierbare, befriedigende Ausbeuten (*ca.* 50%) werden bei Verwendung von frisch nach der Azeotropmethode hergestelltem bzw. aus Natriumethanolat und Ethanol gewonnenem Natriumdiformamid erzielt (Versuche 2, 3, 4, 6 und 8, Tabelle 3). Eine Verkürzung der Reaktionszeit von 22 auf 11 h scheint zu einer Ausbeutesteigerung (70%) zu führen (Versuch 5, Tabelle 3).

### Ausblick

Nachdem *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) und Formyl-aalen (Tris(diformylamino)methan, **2**) jetzt einfach im größeren Maßstab verfügbar sind, kann erwartet werden, dass diese Formylierungsmittel nicht nur zur Formylierung von Aromaten und Heteroaromaten, sondern auch zur Formylierung von NH-, SH- und OH-Gruppen sowie von CH-aciden Verbindungen Anwendungen finden werden. Mit Tris(formylamino)methan (**9**) wurden zahlreiche Heterocyclensynthesen durchgeführt [9, 10]. Für Formyl-aalen lassen sich bei Heterocyclensynthesen ebenfalls Anwendungen vorhersehen.

### Experimenteller Teil

*N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) (0,5-molarer Ansatz) (Versuch 2, Tabelle 1)

44 g (0,5 mol) *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) und 128 g (1,06 mol) *N,N*-Diformylacetamid (**6**) (95 proz.) werden unter Feuchtigkeitsausschluss 2 h unter gelegentlichem Umschütteln auf 90 °C erhitzt. Man kühlt auf 70 °C ab und gibt

70 mL *tert*-Butyl-methylether zu. Nun lässt man weiter auf *ca.* 30 bis 40 °C abkühlen, der Ansatz darf jedoch durch ausfallendes *N*-Formylacetamid nicht erstarren. Das Gemisch wird abgetrennt und einmal mit Aceton, dann mit Wasser und nochmals mit Aceton gewaschen. Der Filterkuchen wird im Hochvakuum getrocknet. Ausb.: 62 g (87%), Schmp. 180–183 °C (Zers.) (Lit.: [4]: Schmp. 170 °C).

*N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) (Ansätze > 0,5 mol) (Versuch 4–7, Tabelle 1) – Allgemeine Arbeitsvorschrift

*N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) wird unter Ausschluss von Feuchtigkeit mit der doppelten Stoffmenge *N,N*-Diformylacetamid (**6**) unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Wenn die Reaktion einsetzt, wird das Heizbad entfernt und gegebenenfalls durch Kühlen dafür gesorgt, dass die Innentemperatur 140 °C nicht übersteigt. Ist die Temperatur auf 90 °C gesunken, wird noch 1,5 h bei dieser Temperatur gerührt. Man lässt auf *ca.* 60–70 °C abkühlen und fügt je nach Ansatzgröße (vgl. Tabelle 1) *tert*-Butyl-methylether zu, der zuvor auf 50–70 °C erwärmt wurde. Man lässt unter Rühren auf 40–30 °C abkühlen, wobei darauf zu achten ist, dass der gesamte Ansatz nicht durch ausfallendes *N*-Formylacetamid erstarrt. Das ausgefallene *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) wird abgetrennt, mit Aceton, Wasser und Aceton gewaschen. Der Filterkuchen wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

*N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) aus *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) und *N,N*-Diformylacetamid (**6**) in Xylol (Versuch 3, Tabelle 2) – Typische Arbeitsvorschrift

44 g (0,5 mol) *N,N'*-Diformylhydrazin (**5**) und 122 g (1,06 mol) *N,N*-Diformylacetamid (**6**) und 60 mL Xylol werden unter Rühren unter Ausschluss von Feuchtigkeit auf

90 °C erhitzt (Badtemperatur < 100 °C). Setzt die Reaktion ein, kann die Innentemperatur kurzfristig auf 135 °C steigen, worauf die Mischung unter Rückfluss siedet. Danach wird noch 1,5 h bei 90 °C gerührt. Das Heizbad wird entfernt. Man lässt auf 60–70 °C abkühlen und fügt unter Rühren 70 mL *tert*-Butyl-methylether zu. Hat der Ansatz eine Temperatur zwischen 30 und 40 °C erreicht, ohne dass er durch mitausfallendes *N*-Formylacetamid erstarrt ist, wird abgetrennt. Der Filterkuchen wird mit Aceton, Wasser und Aceton gewaschen und dann im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb.: (87 %) *N,N,N',N'*-Tetraformylhydrazin (**3**) mit Schmp. 180–183 °C (Zers.).

*Tris(diformyl)aminomethan (2) aus Methansulfonylchlorid und Natriumdiformamid (10) in absol. Acetonitril – Allgemeine Arbeitsvorschrift (Versuche 1–4, 6–8, Tabelle 3)*

950 g (10 mol)<sup>1</sup> bzw. 1425 g (15 mol)<sup>2</sup> bzw. 1900 g (20 mol)<sup>3</sup> möglichst fein gepulvertes Natriumdiformamid (**10**) werden in einem 4 L Dreihalskolben<sup>1</sup> bzw. in einem 6 L-Planschliffdrehalsrundkolben<sup>2,3</sup> unter Rühren in 2,0 L<sup>1</sup>, 3,0 L<sup>2</sup>, 4,0 L<sup>3</sup> Acetonitril suspendiert. In der Suspension wird das Natriumdiformamid während 5 min mit Hilfe eines zusätzlich eingeführten Ultrarührers (Ultra-Turrax®, Typ IKA 25 F bei maximaler Drehzahl von 24 000 min<sup>-1</sup>) zerkleinert. Unter kräftigem Rühren werden 456 g (4,00 mol) – Versuche 1–4, Tabelle 3 – bzw. 684 g (6,00 mol) – Versuch 6, Tabelle 3 – bzw. 912 g (8,00 mol) – Versuche 7 und 8, Tabelle 3 – Methansulfonylchlorid bei 0–5 °C zugetropft. Nach 1-stdg. Rühren bei 0 °C wird 5 h bei 30 °C gerührt und 16 h bei 20 °C stehen gelassen. Ist der Ansatz rührbar, wird noch 2 h bei 30 °C gerührt; andernfalls dampft man ihn im Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur völligen Trockene ein (Wasserbad 30 °C, Dauer *ca.* 10 h). Der grob zerkleinerte Rückstand wird unter Rühren in 6 L Wasser eingetragen, das ungelöste Produkt wird mit Hilfe einer Nutsche abgetrennt. Der Filtrerrückstand wird mit Wasser, Tetrahydrofuran und Ether sorgfältig ausgewaschen und im Ölpumpenvakuum sorgfältig getrocknet. Der Filterkuchen darf im wasserfeuchten Zustand bzw. im offenen Gefäß nicht über Nacht stehen gelassen werden, weil das Produkt langsam hydrolysiert. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril entfernt man geringe Mengen eingeschlossener Salze.

Dazu löst man in der minimalen Menge siedendem Acetonitril und filtriert heiß ab. Das beim Abkühlen auf 0 °C ausgefallene Produkt wird abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge gewinnt man weiteres Tris(diformylamino)methan (**3**).

*Tris(diformylamino)methan (2) (Versuch 5, Tabelle 3)*

In einem 4 L Dreihalskolben werden 950 g (10,0 mol) fein gepulvertes Natriumdiformamid (**10**) in 2000 mL trockenem Acetonitril suspendiert. Zur weiteren Zerkleinerung der Partikel rührt man 5 Min mit einem Ultra-Turrax®, Typ IKA 25 F, bei höchster Drehzahlstufe (24 000 min<sup>-1</sup>). Unter kräftigem Rühren tropft man nun bei 0 bis 5 °C 456 g (4,0 mol) Methansulfonylchlorid zu und rührt eine Stunde bei 0 °C. Nach weiteren 10 h bei 30 °C dampft man den gesamten Ansatz im Vakuum bis zur völligen Trockene ein. Der grob zerkleinerte Rückstand wird unter Rühren in *ca.* 6 L Wasser gelöst und das ausgefallene Rohprodukt durch Filtration über eine Nutsche isoliert. Der Filtrerrückstand wird mit Wasser, Tetrahydrofuran und Diethylether gewaschen und im Hochvakuum sorgfältig getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril entfernt man eine geringe Menge eingeschlossener Salze. Ausb.: 320 g (70 %), Schmp. 141 °C (Zers.).

*Anmerkung:* Tris(diformylamino)methan (**2**) ist in Wasser unlöslich, darin jedoch nicht längere Zeit beständig. Nicht vollständig getrocknetes Produkt zersetzt sich innerhalb einiger Tage unter Bildung von Ameisensäure.

*Dank*

Die vorliegende Arbeit wurde vom BMBF, Bonn (Programme: Förderung anwendungsorientierter Forschung und Entwicklung an Fachhochschulen (FuE), Erprobung neuer umweltfreundlicher Aldehydsynthesen im Technikumsmaßstab, FKZ 1703300; Nachhaltigkeit in der Chemie: Neue umweltfreundliche, gewerbetoxikologisch unbedenkliche Aldehydsynthesen, FKZ 01ZH9503) und vom Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst des Landes Baden-Württemberg (Innovatives Projekt: Katalytische ressourcenschonende Synthese für aromatische Aldehyde) gefördert.

Den Firmen BASF SE, Ludwigshafen und Bayer AG Leverkusen, danken wir für Chemikalienspenden.

- [1] Orthoamide und Iminiumsalze, LXXXIV: W. Kantlehner, G. Ziegler, O. Scherr, M. Ciesielski, A. Goepfert, M. Wezstein, J. Mezger, I. C. Ivanov, S. Leonhardt, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 525–532.  
[2] Eine Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich in Lit. [1]: Dort Literaturzitate [2] bis [10].

- [3] W. Kantlehner, G. Ziegler, O. Scherr, R. Kreß, S. Leonhardt, *Z. Naturforsch.* **2014**, *69b*, 332–350.  
[4] W. Eitel, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **1971**.  
[5] H. Hillenbrand, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart **1975**.

- [6] T. Ottersen, J. Almlof, J. Carle, *Acta Chem. Scand. A* **1982**, *36*, 63–68.
- [7] H. Bredereck, R. Gompper, H. Rempfer, K. Klemm, H. Keck, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 329–337.
- [8] W. Kantlehner, G. Ziegler, M. Ciesielski, O. Scherr, M. Vettel, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 105–107.
- [9] G. Simchen in *Iminium Salts in Organic Chemistry* (Eds.: H. Böhme, H. G. Viehe), *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 9/2, Wiley Interscience, New York **1979**, S. 393–525.
- [10] W. Kantlehner in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 8 (Ed.: L. A. Paquette), John Wiley & Sons, Chichester **1995**, S. 5443–5445.