

160. Otto Westphal und Dietrich Jerchel: Über die Umsetzung von höheren 1-Chlor-paraffinen mit Ammoniak, primären, sekundären und tertiären Aminen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]
(Eingegangen am 7. August 1940.)

Bei der Einwirkung von primären Halogenalkylen auf *Ammoniak* erhält man im allgemeinen Gemische von primären, sekundären und tertiären Aminen¹⁾, deren Reindarstellung meist durch chemische Trennungsmethoden über bestimmte Derivate vorgenommen wird²⁾. Daneben entstehen auch direkt quartäre Ammoniumsalze.

Bei den höheren 1-Chlor-paraffinen, die heute durch Chlorierung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe unter geeigneten Bedingungen³⁾ unabhängig von Fettalkoholen gewonnen werden können, vereinfachen sich die Verhältnisse erheblich. Erstens treten bei der Reaktion mit Ammoniak, wenn man über das Butylchlorid hinausgeht, praktisch keine quartären Salze mehr auf. Zweitens gelingt es durch Einhalten bestimmter Bedingungen (Konzentrationsverhältnisse, Lösungsmittel, Temperatur und Druck), die *sek.* Amine zum Hauptreaktions-Produkt zu machen. Drittens liegen die Siedepunkte der aus höheren 1-Chlor-paraffinen entstehenden Amine bereits so weit auseinander, z. B. Octylamin Sdp.₁₂ 76—78°, Dioctylamin Sdp.₃ 142—143°, Trioctylamin Sdp.₃ 183—185°, daß eine Trennung durch fraktionierte Destillation ohne größere Verluste leicht gelingt.

Eine glatte Lenkung der Reaktion zum *prim.* Amin scheint noch nicht möglich zu sein. Mit flüssigem Ammoniak, das nach J. v. Braun⁴⁾ mit höheren Alkylbromiden sehr gute Ausbeuten an *prim.* Aminen gibt, aber mit den entsprechenden Alkylchloriden nicht reagiert, konnten J. P. Wibaut, F. Heiermann und H. M. Wagtendonk⁵⁾ auch durch Anwendung höherer Temperatur (75—80°) nicht über 33% d. Th. (Laurylamin) kommen. Selbst bei Zusatz von Natrium- oder Kaliumamid zum flüssigen Ammoniak⁶⁾ blieben die Ausbeuten unter 40% d. Th. (Isoamylamin). In eigenen Versuchen, in denen das flüssige Ammoniak mit Alkohol ~1:1 verdünnt wurde, um ein homogenes Reaktionsgemisch zu erhalten, hat sich herausgestellt, daß die Ausbeute an *prim.* Amin mit der Länge des Alkylrestes zunimmt, z. B.: 11% Octyl-, 16% Lauryl-, 24% Cetylamin. Umgekehrt nimmt die Ausbeute an *tert.* Amin mit steigender Kettenlänge ab, z. B.: 22% Trioctylamin, ~0% Tricetylamin⁷⁾. Dies wird verständlich auf Grund der weiterhin gemachten Erfahrung, daß zwar Dioctylamin mit Octylchlorid Trioctylamin liefert, daß aber unter gleichen Bedingungen aus Dilaurylamin und Laurylchlorid sowie aus Dicetylamin und Cetylchlorid

¹⁾ A. W. Hofmann, A. **73**, 91 [1850], **74**, 159 [1850], **78**, 253 [1851], **79**, 16 [1851] u. a.

²⁾ Über neuere Destillationsverfahren unter Druck vergl. I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 774853, C. **1935** I, 3045; Commercial Solvents Corp., Amer. Pat. 2079580, C. **1937** II, 857.

³⁾ H. B. Hass, E. T. McBee u. L. F. Hatch, Ind. engin. Chem. **29**, 1335 [1938]; Purdue Research Found., Can. Pat. 378830, C. **1939** I, 3454. Vergl. G. Schultz, B. **42**, 3610 [1909]. ⁴⁾ B. **70**, 983 [1937].

⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 456 [1938].

⁶⁾ R. N. Shreve u. W. I. Rothenberger, Ind. engin. Chem. **29**, 1361 [1938].

⁷⁾ Aus Cetyljodid und Ammoniak ist Tricetylamin schon von F. Fridau, A. **83**, 25 [1852], erhalten worden.

praktisch kein *tert.* Amin mehr dargestellt werden kann⁸⁾. Am leichtesten bilden sich unter den von uns eingehaltenen Bedingungen (flüssiges Ammoniak: Alkohol ~ 1:1) die *sek.* Amine⁹⁾. Aus 1-Chlor-dodecan erhält man z. B. 80—85% d. Th. Dilaurylamin.

Aus höheren 1-Chlor-paraffinen und *Methylamin* erhält man im allgemeinen Methyl-alkylamin neben Methyl-dialkylamin¹⁰⁾ und — vom Hexylchlorid aufwärts — kein quartäres Salz. Einzelheiten und Ausbeuten werden im Versuchsteil angegeben. Mit höheren Alkylaminen (Laurylamin) geben die höheren 1-Chlor-paraffine ausschließlich *sek.* Amine. Die Bildung des *tert.* Amins tritt jenseits C₈, aus den gleichen Gründen wie oben mitgeteilt, praktisch ganz zurück.

Besonders glatt vollzieht sich die Umsetzung der höheren 1-Chlor-paraffine mit *sek. Aminen* zu den tertiären Basen (Dimethyl-, Diäthyl-, Dibenzyl-alkylamin u. a.). Nur in besonderen Fällen (z. B. bei Dicyclohexylamin) bleiben die Ausbeuten gering. Von den geprüften Lösungsmitteln haben sich auch hier wieder Methanol und Alkohol bewährt¹¹⁾, Benzin und Benzol dagegen als ungünstig erwiesen. In diesen Kohlenwasserstoffen bleiben die Ausbeuten hinter denjenigen zurück, die man durch Erhitzen der Komponenten ohne Lösungsmittel erhält.

Die Addition von *tert. Aminen* an höhere 1-Chlor-paraffine¹²⁾ unter Bildung quartärer Ammoniumsalze gelang uns — wenn überhaupt — nur in geeigneten Lösungsmitteln und innerhalb verhältnismäßig enger Temperaturgrenzen. Neben Trimethylamin eignen sich für diese Reaktion namentlich Dimethyl-alkyl- und auch Dimethyl-arylamine (Dimethyl-äthyl-, Dimethyl-benzyl-amin, Dimethylanilin u. a.), während Triäthylamin, Tributylamin usw. nur sehr träge reagieren. In alkoholischer Lösung — nicht aber in Wasser, Benzin, Aceton oder ohne Lösungsmittel — gelang es aus Octyl-, Dodecyl- und Cetylchlorid, wenn die Reaktionstemperatur unter 110° gehalten wurde, Dimethyl-benzyl-octyl-, Dimethyl-benzyl-dodecyl-, Dimethyl-benzyl-cetyl-ammoniumchlorid sowie Trimethyl-dodecyl-, Trimethyl-cetyl-ammoniumchlorid und andere Invertseifen der Ammoniumreihe in praktisch quantitativer Ausbeute und analytisch rein zu gewinnen. Über 110° sinken die Ausbeuten rasch ab, bei 170° wird überhaupt kein quartäres Salz mehr erhalten. Es entstehen dann vorwiegend die Chlorhydrate der angewandten *tert.* Basen (bis 40% d. Th.) sowie langkettige *tert.* Amine (z. B. aus Dodecylchlorid und Trimethylamin bei 180° Dodecyl-dimethylamin als Hauptprodukt; thermischer Zerfall des quartären Salzes unter Abspaltung von Methylchlorid). Zur Darstellung der quartären Salze kann man Chlorparaffin und *tert.* Amin in äquimolaren Mengen zur Reaktion bringen. Da aber die angegebene Temperatur von 110° nicht überschritten werden darf,

⁸⁾ Die Gewinnung solcher *tert.* Amine bereitet bei Anwendung der entsprechenden Jodide (Bromide) keinerlei Schwierigkeiten.

⁹⁾ Die Reaktion mit hochkonz. wäßrigen Ammoniak führt nach dem Engl. Pat. 437530 der I. G. Farbenindustrie A.-G. zu demselben Ergebnis (C. 1936 I, 3216).

¹⁰⁾ Über die Charakterisierung einiger Methyl-dialkylamine als quartäre Salze, insbesondere als Chlorbenzylate, wird demnächst berichtet werden.

¹¹⁾ Methanol wurde für die Umsetzung von Cetyl bromid mit Dimethylamin bereits empfohlen von Imp. chem. Ind. Ltd., Engl. Pat. 419942 (C. 1935 I, 2445).

¹²⁾ Bis zum Isoamylchlorid ist die Addition von Trimethylamin durchgeführt worden von N. Collie u. S. B. Shryver, Journ. chem. Soc. London 57, 774 [1890].

und die Konstanten der bimolekularen Reaktion klein sind (z. B. Halbwertszeit für 1 Mol. Dodecylchlorid + 1 Mol. Trimethylamin in 5 Mol. Alkohol bei $90^{\circ} \sim 5$ Stdn.), so empfiehlt es sich, das *tert.* Amin im Überschuß anzusetzen. Die überschüssige Base wird nach Beendigung der Reaktion durch Destillation oder Anwendung eines Lösungsmittels (Äther, Petroläther) vom quartären Salz getrennt und mit neuem Chlorparaffin zur Umsetzung gebracht.

Für die Überlassung von Präparaten haben wir der I. G. Farbenindustrie A.-G., für wertvolle Unterstützung bei Ausführung der Versuche Frl. A. Seeliger zu danken.

Beschreibung der Versuche.

1) Octylchlorid und Ammoniak: 40 g 1-Chlor-*n*-octan¹³⁾, 24 ccm flüssiges Ammoniak und 24 ccm Äthanol wurden im Rohr 20 Stdn. auf 140° erhitzt. Hierauf wurde das Lösungsmittel auf dem Dampfbad unter etwa 100 mm verjagt. Den Rückstand versetzte man mit etwa 100 ccm 4-*n*. Natronlauge und nahm das sich als Öl abscheidende Gemisch der Amine in Äther auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde verdampft und der Rückstand unter 2—3 mm fraktioniert. Dabei gingen 1) 4.5 g bei $50-80^{\circ}$, 2) 13.0 g bei $130-150^{\circ}$ und 3) 7 g bei $170-200^{\circ}$ über. Die Fraktionen wurden rektifiziert und ergaben 4 g (11.4% d. Th.) reines 1-Amino-*n*-octan vom Sdp.₁₂ $76-78^{\circ}$; Winans und Adkins¹⁴⁾ gaben Sdp.₁₄ $85-87^{\circ}$ an.

4.05 mg Sbst.: 0.386 ccm N₂ (23° , 744 mm).

C₈H₁₉N (129.2). Ber. N 10.84. Gef. N 10.76.

Fraktion 2) (etwa 40% d. Th.) bestand in der Hauptsache aus Diocetylamin, Sdp.₃ $142-147^{\circ}$, Schmp. 35° ¹⁵⁾ (J. v. Braun¹⁶⁾: Schmp. 36°).

5.536 mg Sbst.: 0.287 ccm N₂ (24° , 752 mm).

C₁₆H₃₅N (241.3). Ber. N 5.80. Gef. N 5.90.

Fraktion 3) (etwa 22% d. Th.) ergab über 6 g Trioctylamin vom Sdp.₃ $183-185.5^{\circ}$. Farbloses Öl, n_D^{20} 1.450.

3.470 mg Sbst.: 10.37 mg CO₂, 4.485 mg H₂O. — 5.739 mg Sbst.: 0.213 ccm N₂ (23° , 752 mm).

C₂₄H₅₁N (353.4). Ber. C 81.48, H 14.54, N 3.96. Gef. C 81.49, H 14.46, N 4.23.

2) Dodecylchlorid und Ammoniak¹⁷⁾: a) 35 g 1-Chlor-*n*-dodecan¹⁸⁾ wurden mit 8 ccm flüssigem Ammoniak und 10 ccm Äthanol 19 Stdn. im Rohr auf 170° erhitzt. Das mit Krystallen durchsetzte Reaktionsgemisch haben wir mit kaltem absol. Alkohol digeriert und das darin unlösliche Chlorhydrat abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es erwies sich als Ammoniumchlorid und wog 8.6 g (ber. 8.84 g).

¹³⁾ Aus Octylalkohol und Thionylchlorid in Pyridin nach Darzens; s. dazu B. Rothstein, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 80 [1935].

¹⁴⁾ C. F. Winans u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4167 [1933].

¹⁵⁾ Alle Schmelzpunkte wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler bestimmt.

¹⁶⁾ B. **70**, 983 [1937]; vergl. V. Merz u. K. Gasiorowsky, B. **17**, 630 [1884].

¹⁷⁾ Vergl. I. G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 437530, C. **1936** I, 3216; J. P. Wibaut, F. Heiermann u. H. M. Wagtenonk, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 456 [1938].

¹⁸⁾ Heyl & Co., Berlin.

Die alkoholische Lösung hinterließ nach dem Verdampfen eine wachsähnliche, weiße, kristalline Masse. Aus Essigester unter Zusatz von wenig Petroläther kristallisierte bei -15° die Hauptmenge in fettglänzenden Blättchen vom Schmp. $45-55^{\circ}$. Nach Wiederholung der Kristallisation war der Schmelzpunkt bei 58° konstant¹⁹⁾. Mischprobe mit Didodecylamin aus Laurinsäurenitril: $57-58^{\circ}$. Ausb. 81% d. Th., berechnet auf Dodecylchlorid.

5.102 mg Sbst.: 0.181 ccm N_2 (21° , 745 mm).

$C_{24}H_{51}N$ (353.4). Ber. N 3.96. Gef. N 4.03.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in organischen Solvenzien. Das Chlorhydrat kristallisiert aus der konz. alkoholischen Lösung des Amins auf Zusatz von ätherischem Chlorwasserstoff in rhombischen, schwach pleochroitischen (blau-braunen) Blättchen. Charakteristisch für das Chlorhydrat ist ein Umwandlungspunkt (etwa 72°), bei dem sich die Blättchen in undeutliche Stäbchen verwandeln. Gegen 200° findet Schmelzen unter Zersetzung statt.

b) 20 g 1-Chlor-*n*-dodecan, 20 ccm flüssiges Ammoniak (8 Mol.) und 16 ccm Äthanol wurden 23 Stdn. im Rohr auf 110° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung lieferte 1) 3.9 g vom Sdp.₂ $108-115^{\circ}$, 2) 0.5 g vom Sdp.₂ $120-160^{\circ}$ und 3) 14 g vom Sdp.₂ $160-200^{\circ}$, sofort erstarrend, und fast keinen Rückstand.

Fraktion 1) wurde mit ätherischem Chlorwasserstoff in das Chlorhydrat ($3.4 \text{ g} = 16\%$ d. Th.) übergeführt, das aus Essigester oder aus Alkohol-Äther in dünnen farblosen Blättchen kristallisierte. Es handelte sich um Laurylamin-chlorhydrat, Schmp. $183-186^{\circ}$ (Zers.).

4.868 mg Sbst.: 0.273 ccm N_2 (20° , 745 mm).

$C_{12}H_{27}N, HCl$ (221.7). Ber. N 6.32. Gef. N 6.40.

Fraktion 3) bestand in der Hauptsache aus Dilaurylamin; aus Essigester und wenig Petroläther Blättchen vom Schmp. 58° (Mischprobe). Ausb. 11 g (64% d. Th.).

Die zum Vergleich benutzten Präparate von Laurylamin und Dilaurylamin waren durch katalytische Hydrierung von Laurinsäurenitril²⁰⁾ mit einem Nickel-Kobalt-Kupfer-Katalysator gewonnen worden.

Laurylamin: 5 g 1-Cyan-*n*-undecan wurden in 150 ccm Methanol und 80 ccm Wasser mit 2 g alkoholfuchtem Katalysator bei 100° unter etwa 100 Atm. Anfangsdruck 1 Stde. hydriert. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde verdampft und der Rückstand in das Chlorhydrat verwandelt. Ausbeute nahezu quantitativ.

4.052 mg Sbst.: 0.225 ccm N_2 (19° , 749 mm). — 4.988 mg Sbst.: 3.170 mg AgCl.

$C_{12}H_{27}N, HCl$ (221.7). Ber. N 6.32, Cl 16.01. Gef. N 6.39, Cl 15.72.

Dilaurylamin: 7.5 g 1-Cyan-*n*-undecan wurden in 200 ccm 96-proz. Alkohol mit 4 g Nickel-Kobalt-Kupfer-Katalysator bei 100° unter etwa 100 Atm. hydriert. Wir erhielten 6.5 g Dilaurylamin vom Schmp. 58° (aus Alkohol).

3.648 mg Sbst.: 0.132 ccm N_2 (19° , 749 mm).

$C_{24}H_{51}N$ (353.4). Ber. N 3.96. Gef. N 4.17.

Laurylamin und Laurylchlorid: 8 g 1-Chlor-*n*-dodecan (1 Mol.) und 8 g 1-Amino-*n*-dodecan (1.1 Mol.) wurden mit 5 ccm Alkohol im Rohr 14 Stdn. bei 175° gehalten. Die übliche Aufarbeitung lieferte 1) 4.1 g

¹⁹⁾ B. Wojcik u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2419 [1934]: Schmp. $55-56^{\circ}$.

²⁰⁾ Vergl. I. G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 773367, C. 1935 I, 3076.

vom Sdp.₂₋₃ 102—125°, die sich als Gemisch der Ausgangsstoffe erwiesen, 2) 8.9 g (66% d. Th.) vom Sdp.₂₋₃ 160—180°, die aus Essigester-Petroläther umkrystallisiert 6.3 g (47% d. Th.) reines Dilaurylamin vom Schmp. 58° gaben.

3) Cetylchlorid und Ammoniak: 18 g 1-Chlor-*n*-hexadecan¹⁸⁾ wurden mit 9 ccm flüssigem Ammoniak und 7 ccm Äthanol 24 Stdn. im Rohr auf 170° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit starker Natronlauge versetzt und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand bei 3 mm fraktioniert. Es wurden erhalten:

a) 4 g vom Sdp.₃ 146—148° eines bald krystallisierenden farblosen Öles. Die entstandenen weißen Krystallblättchen erwiesen sich als Cetylamin vom Schmp. 45°²¹⁾ (24% d. Th.). Mit ätherischem Chlorwasserstoff wurde das Chlorhydrat hergestellt, welches aus absol. Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 178° krystallisierte.

5.007 mg Sbst.: 0.173 ccm N₂ (28°, 740 mm).

C₁₆H₃₄N, HCl (277.3). Ber. N 5.04. Gef. N 5.16.

b) 11 g¹⁾ eines bei etwa 220° (3 mm) destillierenden, schwach gelben, sofort erstarrenden Öles. Das hier vorliegende Dicetylamin ließ sich aus viel Methanol krystallisieren und hatte den Schmp. 65°²²⁾.

6.505 mg Sbst.: 0.173 ccm N₂ (23°, 753 mm).

C₃₂H₆₂N (465.5). Ber. N 3.01. Gef. N 3.14.

4) Butylchlorid und Methylamin: 30 g 1-Chlor-*n*-butan, 10 g Methylamin (1 Mol.) und 6 ccm Äthanol wurden 16 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Beim Erkalten schied sich Methylamin-chlorhydrat in großen Blättchen ab. Um alle flüchtigen Basen zu erfassen, wurde mit ätherischem Chlorwasserstoff angesäuert, Alkohol und Äther verjagt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Auf Zusatz von starker Natronlauge schieden sich die gebildeten Amine als bewegliches Öl an der Oberfläche ab. Wir nahmen in Äther auf, trockneten über Natriumsulfat, verjagten die Hauptmenge des Äthers vorsichtig und destillierten unter 750 mm. Wir erhielten: 1) 6 g vom Sdp. 85—110°, hauptsächlich *N*-Methyl-butylamin²³⁾²⁴⁾, 2) 16 g vom Sdp. 159—160°, die reines *N*-Methyl-dibutylamin²⁵⁾ darstellten (69% d. Th.); farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Sdp.₁₁ 53.5—54°; n_D²⁰ 1.418¹⁰⁾.

3.140 mg Sbst.: 8.63 mg CO₂, 4.19 mg H₂O. — 4.318 mg Sbst.: 0.382 ccm N₂ (22°, 758 mm).

C₉H₂₁N (143.2). Ber. C 75.42, H 14.80, N 9.77. Gef. C 74.96, H 14.93, N 10.11.

Aus Methyl-butylamin und Butylchlorid in wenig Alkohol kann man weitere Mengen Methyl-dibutylamin gewinnen.

²¹⁾ F. Krafft u. A. Moye, B. **22**, 813 [1889]: Schmp. 45—46°.

²²⁾ H. Staudinger u. K. Rößler, B. **69**, 49 [1936]: Schmp. 65—66°.

²³⁾ Auf die Reindarstellung dieses Amins wurde verzichtet.

²⁴⁾ A. P. N. Franchimont u. H. van Erp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **14**, 317 [1895] geben an Sdp.₇₆₄ 90.5—91.5°.

²⁵⁾ Vergl. I. G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 523603, C. **1931** II, 3545.

Zur Erzielung guter Ausbeuten an tertiärem Amin hat es sich hier (Butylchlorid) als günstig erwiesen, die Mengen Alkohol klein zu halten. Aus einem Ansatz wie oben, jedoch mit 15 ccm Alkohol bei sonst gleichen Bedingungen wurde nur die halbe Ausbeute (34% d. Th.) an Methyl-dibutylamin neben viel *sek.* Amin erhalten. Über den Einfluß von Methanol vergl. unter 5) (Hexylchlorid).

5) Hexylchlorid und Methylamin: 24 g *n*-Hexylchlorid und 26 ccm 33-proz. alkoholische Methylaminlösung (1.05 Mol.) lieferten nach 16 Stdn. bei 100°: a) 14 g vom Sdp.₇₅₅ 80—110° (hauptsächlich *N*-Methylhexylamin²³), b) 9 g vom Sdp.₇₅₅ 228—230°, daraus 8 g reines *N*-Methyldihexylamin²⁶) (40% d. Th.); farblose Flüssigkeit von nur schwachem Geruch; Sdp.₁₂ 118°; n_D^{20} 1.434.

3.510 mg Sbst.: 9.99 mg CO₂, 4.50 mg H₂O. — 3.828 mg Sbst.: 0.270 ccm N₂ (22°, 758 mm).

C₁₃H₂₉N (199.2). Ber. C 78.31, H 14.64, N 7.05. Gef. C 77.62, H 14.34, N 7.14.

Die Fraktion a) kann in beschriebener Weise auf weiteres *tert.* Amin verarbeitet werden. Nimmt man an Stelle einer äthylalkoholischen eine entsprechende methylalkoholische Methylaminlösung, so fällt die Ausbeute an *tert.* Amin beträchtlich zugunsten des *sek.*amins einerseits und etwas quartären Salzes andererseits. Dies gilt auch für Ansätze mit Butylchlorid.

6) Octylchlorid und Methylamin: 30 g 1-Chlor-*n*-octan und 28 ccm 33-proz. äthylalkoholische Methylaminlösung (etwa 2 Mol.) wurden 24 Stdn. im Rohr auf 140° gehalten. Die übliche Aufarbeitung ergab:

a) 14 g vom Sdp.₃ 50—135°, daraus 7 g vom Sdp.₃ 60—65°, die sich als Methyl-octylamin²⁶) erwiesen; $n_D^{20.5}$ 1.430 (Ausb. 24% d. Th.).

3.418 mg Sbst.: 0.292 ccm N₂ (24°, 740 mm).

C₉H₂₁N (143.2). Ber. N 9.78. Gef. N 9.56.

b) 9.5 g vom Sdp.₃ 138—146°, daraus 7.5 g Methyl-dioctylamin (30% d. Th.) vom Sdp.₃ 143—145°, $n_D^{20.5}$ 1.443.

4.392 mg Sbst.: 0.210 ccm N₂ (21°, 749 mm).

C₁₇H₃₇N (255.3). Ber. N 5.48. Gef. N 5.47.

7) Laurylchlorid und Methylamin²⁷): 32 g 1-Chlor-*n*-dodecan (1 Mol.) wurden mit 40 ccm 33-proz. äthylalkoholischer Methylaminlösung im Rohr 12 Stdn. auf 160° erhitzt. Unter 1.5 mm destillierten:

a) 18.5 g bei 105—115°, die in praktisch quantitativer Ausbeute Methyl-dodecylamin-chlorhydrat (59% d. Th. bez. auf Laurylchlorid) in glänzenden Schuppen vom Schmp. 181—184° (aus Essigester) lieferten.

3.660 mg Sbst.: 8.865 mg CO₂, 4.160 mg H₂O. — 4.960 mg Sbst.: 0.252 ccm N₂ (24°, 757 mm).

C₁₃H₂₉N, HCl (235.7). Ber. C 66.18, H 12.81, N 5.95. Gef. C 66.06, H 12.72, N 5.82.

Die wäßrige Lösung des Methyl-dodecylamin-chlorhydrates schäumte sehr stark und gab einen sehr haltbaren „trockenen“ Schaum.

²⁶) Vergl. F. F. Blicke u. F. B. Zienty, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 771 [1939].

²⁷) Vergl. I. G. Farbenindustrie A.-G., Engl. Pat. 437 530, C. 1936 I, 3216.

Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base siedete bei 108—110° (1.5 mm).

b) 10 g vom Sdp._{1.5} 205—220°, daraus über 9 g (37% d. Th.) vom Sdp._{1.5} 201°, die reines Methyl-didodecylamin darstellten. Schmp. 15—16°; n_D^{20} 1.453¹⁰).

3.590 mg Sbst.: 10.75 mg CO₂, 4.67 mg H₂O.

C₂₅H₅₃N (367.4). Ber. C 81.65, H 14.53. Gef. C 81.67, H 14.46.

Beim Übergießen der Base mit konz. ätherischen Chlorwasserstoff erhält man das aus Essigester-Petroläther umkrystallisierbare Chlorhydrat vom Schmp. 138°.

3.830 mg Sbst.: 10.335 mg CO₂, 4.58 mg H₂O. — 6.184 mg Sbst.: 0.191 ccm N₂ (24°, 757 mm).

C₂₅H₅₃N, HCl (403.9). Ber. C 74.28, H 13.47, N 3.47. Gef. C 73.60, H 13.38, N 3.54.

Wiederholt man obigen Ansatz mit 20 ccm (statt 40 ccm) Methylaminlösung (1 Mol.), so erhält man 13.0 g Lauryl-methylamin (41.5% d. Th.) und 13.9 g Dilauryl-methylamin (51.5% d. Th.).

Laurylchlorid und Methyl-laurylamin: 8 g Methyl-*n*-dodecylamin (1 Mol.) und 8 g 1-Chlor-*n*-dodecan (1 Mol.) wurden mit 5 ccm Alkohol 16 Stdn. auf 160° erhitzt. Die übliche Aufarbeitung lieferte a) 2 g vom Sdp.₂ 108—123°, b) 1.2 g vom Sdp.₂ 124—200° und c) 9.3 g vom Sdp.₂ 201—220°, daraus 7.3 g reines Methyl-dilaurylamin vom Sdp.₂ 203—204° (51% d. Th.).

8) Cetylchlorid und Methylamin: 60 g 1-Chlor-*n*-hexadecan (1 Mol.) wurden mit 30 ccm 33-proz. alkoholischer Methylaminlösung (1 Mol.) 18 Stdn. auf 140—150° erhitzt. Bei der Destillation unter 1 mm erhielten wir a) 9 g bei 147—150°, hauptsächlich Methyl-cetylamin²⁶⁾ (15% d. Th.), b) 2.5 g einer Zwischenfraktion bei 151—270°, c) 37 g bei 271—275°, praktisch reines Methyl-dicetylamin (68% d. Th.), dessen erneute Fraktionierung 34.5 g vom Sdp.₁ 269—271° ergab, und d) 4.5 g einer nicht näher untersuchten Fraktion bei 278—291°. Das Methyl-cetylamin wurde mit ätherischem Chlorwasserstoff in das Chlorhydrat übergeführt, das aus Essigester-Äther in glänzenden großen Blättchen vom Schmp. 169—170° krystallisierte.

3.880 mg Sbst.: 9.927 mg CO₂, 4.560 mg H₂O. — 6.409 mg Sbst.: 0.281 ccm N₂ (28°, 752 mm).

C₁₇H₃₇N, HCl (291.8). Ber. C 69.91, H 13.12, N 4.79. Gef. C 69.67, H 13.15, N 4.75.

Das bei 269—271° (1 mm) siedende Methyl-dicetylamin erstarrte bei Zimmertemperatur und wurde aus Alkohol umkrystallisiert: undeutliche verfilzte Nadelchen vom Schmp. 36—37°²⁸⁾.

3.785 mg Sbst.: 11.280 mg CO₂, 4.875 mg H₂O. — 4.285 mg Sbst.: 0.108 ccm N₂ (27°, 752 mm).

C₃₃H₆₉N (479.6). Ber. C 82.57, H 14.51, N 2.92. Gef. C 82.17, H 14.41, N 2.84.

9) Octylchlorid und Diäthylamin: 7.5 g 1-Chlor-*n*-octan wurden mit 5.5 g Diäthylamin (1.5 Mol.) und 5 ccm Alkohol 12 Stdn. im Rohr auf 160° erhitzt. Man erhielt auf die übliche Weise 8 g Octyl-diäthylamin vom Sdp.₁₂ 112—113°; n_D^{20} 1.432.

3.115 mg Sbst.: 8.910 mg CO₂, 4.06 mg H₂O. — 3.930 mg Sbst.: 0.262 ccm N₂ (22°, 753 mm).

C₁₂H₂₇N (185.2). Ber. C 77.75, H 14.69, N 7.56. Gef. C 78.01, H 14.58, N 7.64.

²⁶⁾ H. Staudinger u. K. Rößler, l. c., Schmp. 34—35°.

10) Dodecylchlorid und Diäthylamin: 30 g 1-Chlor-*n*-dodecan wurden mit 20 g Diäthylamin (2 Mol.) und 20 ccm Alkohol im Rohr 18 Stdn. auf 140° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte Diäthylamin-chlorhydrat in glänzenden Schuppen aus. Die übliche Aufarbeitung lieferte 30.5 g (86% d. Th.) Diäthyl-dodecylamin vom Sdp.₂ 122—124° als farb- und geruchloses Öl; n_D^{19} 1.443.

3.500 mg Sbst.: 10.23 mg CO₂, 4.58 mg H₂O. — 4.308 mg Sbst.: 0.218 ccm N₂ (24°, 752 mm).

C₁₆H₃₅N (241.3). Ber. C 79.57, H 14.63, N 5.80. Gef. C 79.71, H 14.64, N 5.75.

Das Chlorhydrat krystallisierte aus Essigester in asbestähnlichen Formen vom Schmp. 119.5°.

5.397 mg Sbst.: 0.250 ccm^{*} N₂ (23°, 745 mm).

C₁₆H₃₅N, HCl (277.8). Ber. N 5.04. Gef. N 5.24.

Die genaue Wiederholung des Versuches, jedoch ohne Zusatz von Alkohol, ergab eine Ausbeute von nur 60% d. Th. Diäthyl-laurylamin neben 40% unverändertem Laurylchlorid; wurde dagegen die Reaktionsdauer von 18 auf 62 Stdn. erhöht, so stieg die Ausbeute auch ohne Alkoholzusatz auf über 90% d. Th. Verwendete man an Stelle des Alkohols Benzin vom Sdp. 70—80° als Verdünnungsmittel, so erhielt man nach 20 Stdn. je 50% d. Th. Dodecyl-diäthylamin und unverändertes Dodecylchlorid.

11) Dodecylchlorid und Dibenzylamin: 17.6 g 1-Chlor-*n*-dodecan (1 Mol.) und 34 g Dibenzylamin (2 Mol.) wurden mit 8 ccm Alkohol im Rohr 15 Stdn. auf 150° erhitzt. Die gebildete tertiäre Base war in Methanol und Äthanol auch in der Siedehitze praktisch unlöslich, leicht löslich dagegen in Äther und Chloroform. Zur Abtrennung vom (z. Tl. auskrystallisierten) Dibenzylamin-chlorhydrat wurde mit viel Äther versetzt, abfiltriert und verdampft. Der Rückstand wurde mit Methanol gründlich durchgeschüttelt und destilliert. Sdp.₂ 225—245°, daraus 24 g (75% d. Th.) Dibenzyl-dodecylamin vom Sdp.₂ 219—220°.

3.310 mg Sbst.: 10.41 mg CO₂, 3.155 mg H₂O. — 5.605 mg Sbst.: 0.195 ccm N₂ (26°, 752 mm).

C₂₆H₃₉N (365.3). Ber. C 85.41, H 10.75, N 3.84. Gef. C 85.77, H 10.66, N 3.93.

Bemerkenswert ist, daß es nicht gelang, Dibenzyl-dodecylamin mit Alkylhalogeniden oder anderen geeigneten *N*-Alkylierungsmitteln in ein quartäres Ammoniumsalz überzuführen (sterische Hinderung?).

Das Chlorhydrat vom Schmp. 101° krystallisierte aus Essigester-Petroläther in farblosen Nadelchen.

12) Cetylchlorid und Dimethylamin: Aus 30 g 1-Chlor-hexadecan, 10.5 g Dimethylamin (2 Mol.) und 20 ccm Alkohol im Rohr (14 Stdn., 140°) wurden erhalten: 2.5 g Vorlauf vom Sdp.₃ 140—157° und 26 g Dimethylcetylamin vom Sdp. 158°²⁹⁾ (82.5% d. Th.). Zur Analyse wurde das Chlorhydrat dargestellt, das aus Essigester oder Dioxan, am besten aus dem Gemisch (5:1) in glänzenden kleinen Blättchen krystallisierte (Schmp. 198°). Die wäßrige Lösung des Chlorhydrates wurde mit Alkali

²⁹⁾ Vergl. J. v. Braun, A. **382**, 27 [1911].

versetzt und ausgeäthert, was einige Schwierigkeit bereitete, da das Dimethylcetylamin emulgierende Eigenschaft besitzt, besonders im Gemisch mit seinem Chlorhydrat. Die freie Base hatte den Sdp.₁ 138°. Farblose und geruchlose Flüssigkeit; n_D^{20} 1.445.

3.920 mg Sbst.: 11.52 mg CO₂, 5.165 mg H₂O. — 4.649 mg Sbst.: 0.216 ccm N₂ (25°, 758 mm).

C₁₈H₃₉N (269.3). Ber. C 80.19, H 14.61, N 5.20. Gef. C 80.13, H 14.72, N 5.31.

13) Octylchlorid und Dimethyl-benzylamin: 8 g 1-Chlor-*n*-octan, 7.3 g Dimethyl-benzylamin (1 Mol.) und 5 ccm Alkohol wurden 24 Stdn. bei 105° gehalten. Nach dieser Zeit war der klare, blaßgelbe Rohrinhalt sehr zähflüssig geworden, er löste sich praktisch vollständig in Wasser und ganz klar in verd. Säuren. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde in wenig heißem Essigester gelöst und viel Äther hinzugefügt, worauf das Dimethyl-benzyl-octyl-ammoniumchlorid ölig ausfiel; es erstarrte bröcklig bei Kühlung auf 0°. Die ölige Fällung wurde mit Essigester-Äther gewaschen und anschließend getrocknet (Ausb. etwa 90% d. Th.).

3.010 mg Sbst.: 7.88 mg CO₂, 2.85 mg H₂O. — 6.134 mg Sbst.: 0.291 ccm N₂ (24°, 750 mm).

C₁₇H₃₀NCl (283.7). Ber. C 71.93, H 10.68, N 4.93. Gef. C 71.45, H 10.59, N 5.38.

14) Dodecylchlorid und Trimethylamin: 20 g Dodecylchlorid wurden mit 12 g (2 Mol.) Trimethylamin in 15—20 ccm Alkohol im Rohr 12—16 Stdn. bei 80—90° gehalten. Nach dieser Zeit war die Lösung klar und schwach gelb gefärbt. Auf 0° gekühlt, erstarrte der Ansatz zu strahligen weichen Krystallen. Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde die alkoholische Lösung im Vak. (nicht über 80°) weitgehend abgedampft. Hierbei entwich auch das überschüssige Trimethylamin. Der Rückstand erstarrte bei Zimmertemperatur zu einem farblosen Krystallbrei. Dieser löste sich leicht in Wasser, Alkalien und Säuren und erteilte der Lösung starke Schaumkraft. Analytisch rein erhielt man die Substanz, wenn man in sehr wenig Alkohol löste und viel Essigester hinzufügte, worauf prächtig glänzende Blättchen ausfielen, welche nach dem Abzentrifugieren mit Essigester gewaschen wurden. Zur Analyse trocknete man am besten auf Ton im Vak.-Exsiccator. Schmp. 37° (unscharf).

3.995 mg Sbst.: 9.865 mg CO₂, 4.60 mg H₂O. — 5.536 mg Sbst.: 0.278 ccm N₂ (22°, 746 mm).

C₁₅H₃₄NCl (263.8). Ber. C 68.44, H 13.00, N 5.31. Gef. C 68.34, H 12.88, N 5.60.

Von dieser analytisch reinen Substanz können etwa 75—80% d. Th. (bezogen auf das Alkylchlorid) gewonnen werden. — Nimmt man nur 1 Mol. *tert.* Amin auf 1 Mol. Chlorparaffin, so muß zur Erzielung quantitativer Ausbeute die Reaktionszeit verdoppelt werden.

15) Dodecylchlorid und Dimethylbenzylamin: 17.6 g 1-Chlor-*n*-dodecan (1 Mol.) und 11.8 g Dimethyl-benzylamin vom Sdp.₁₂ 83—84° (1 Mol.) wurden mit 10 ccm Alkohol 45 Stdn. auf 90° erhitzt. Man verjagte das Lösungsmittel im Vak., nahm den klaren, homigartigen Rückstand in wenig heißem Essigester auf und fällte das quartäre Salz durch Zusatz von

Äther. Sehr zähes, farbloses Öl, das in Wasser, Säuren und Alkalien klar löslich ist. Ausbeute nahezu quantitativ.

3.705 mg Sbst.: 10.45 mg CO₂, 3.64 mg H₂O. — 5.745 mg Sbst.: 0.218 ccm N₂ (23°, 750 mm).

C₂₁H₃₈NCl (339.8). Ber. C 74.23, H 11.27, N 4.12. Gef. C 73.69, H 10.99, N 4.32.

Wurde die Reaktionsdauer auf 15 Stdn. erniedrigt, so sank die Ausbeute auf 50—60%. Wurde die Reaktionstemperatur nur um 20° gesteigert, d. h. auf 110°, so fiel unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute unter 90%; bei 170° wurde überhaupt kein quartäres Salz mehr erhalten.

9 g Dodecylchlorid und 5.2 g Trimethylamin (2 Mol.) wurden mit 5 ccm Alkohol 18 Stdn. auf 180° gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit Methanol verdünnt und von den reichlich ausgeschiedenen Krystallen abgesaugt (Trimethylamin-chlorhydrat). Nach dem Einengen des Filtrates im Vak. hinterblieb ein in Wasser unlösliches, gelbes Öl, das sich indessen in verd. Säuren klar löste (starkes Schäumen). Aus der schwach sauren Lösung wurde die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und ausgeäthert. Die Destillation unter 2 mm ergab 4.7 g eines farblosen Öles vom Sdp. 108—114°. Dieses lieferte mit ätherischem Chlorwasserstoff unter Erwärmen ein Chlorhydrat, das aus Essigester und wenig Methanol umkrystallisiert wurde (Schmp. 132°, unscharf). Es handelte sich um Dimethyl-dodecylamin-chlorhydrat.

6.010 mg Sbst.: 0.295 ccm N₂ (20°, 745 mm).

C₁₄H₃₁N, HCl (249.7). Ber. N 5.61. Gef. N 5.61.

Ähnliche und entsprechende Ergebnisse erhält man mit anderen tertiären Basen, wie Dimethyl-benzylamin usw.

16) Cetylchlorid und Trimethylamin: 26 g Cetylchlorid wurden im Rohr mit 11.8 g (2 Mol.) Trimethylamin und 15—20 ccm Alkohol 12—16 Stdn. bei 100—105° gehalten. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte in der gleichen Weise wie bei 14) angegeben. Das quartäre Ammoniumsalz krystallisierte aus Essigester-Alkohol in schneeweißen, hygroskopischen Blättchen vom Schmp. etwa 70°³⁰⁾ (unscharf). Ausbeute nahezu quantitativ.

4.045 mg Sbst.: 10.465 mg CO₂, 4.69 mg H₂O. — 5.605 mg Sbst.: 0.205 ccm N₂ (25°, 756 mm).

C₁₈H₄₂NCl (319.8). Ber. C 71.28, H 13.24, N 4.38. Gef. C 70.56, H 13.16, N 4.17.

17) Cetylchlorid und Dimethyl-benzylamin: 7 g 1-Chlor-*n*-hexadecan, 3.7 g Dimethyl-benzylamin und 5 ccm Alkohol wurden im Rohr 28 Stdn. bei 90° gehalten. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde in sehr wenig Essigester gelöst und langsam unter Reiben mit dem Glasstab Petroläther hinzugefügt. Das quartäre Salz krystallisierte in kleinen Blättchen vom Schmp. 58° aus (Ausb. 70% d. Th.).

3.835 mg Sbst.: 10.59 mg CO₂, 4.00 mg H₂O. — 6.110 mg Sbst.: 0.192 ccm N₂ (25°, 743 mm).

C₂₅H₄₆NCl (395.9). Ber. C 75.78, H 11.72, N 3.53. Gef. C 75.34, H 11.64, N 3.50.

³⁰⁾ E. Macowski, Bull. Soc. chim. France [5] **3**, 498 [1936], gibt 240° (!) an.