

208. Dieter Klamann und Erika Schaffer: Eine neue Methode zur Entalkylierung am Stickstoff, I. Mittel.: Alkylabspaltung bei *N*-Alkyl-carbonsäureamiden und -aniliden

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität
Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 5. Juli 1954)

Beim Erhitzen von *N*-Alkyl-carbonsäureamiden oder -aniliden mit Pyridin-hydrochlorid auf 190–200° erfolgt, selbst bei höheren Alkyl-Resten, eine Abspaltung der Alkyl-Reste. Es wird der Einfluß der Art des Alkyl- sowie des Acyl-Restes auf das Ausmaß der Entalkylierungs-Reaktion untersucht. Die bekannte Alkylabspaltung beim Erhitzen der Aminhydrohalogenide kann durch Zugabe kationisch stark wirksamer Aminsalze bedeutend verbessert werden.

Bei Umsetzungen von Aminsalzen mit *N*-Äthyl-acetanilid wurde kürzlich neben anderen Reaktionen auch eine Abspaltung des Äthyl-Restes unter Bildung von Acetanilid und des entsprechenden, äthylierten Aminsalzes beobachtet¹). In der Hoffnung, auf dieser Basis bei Anwendung geeigneter Aminsalze eine neue, allgemein gültige Methode zur Entalkylierung am Stickstoff aufbauen zu können, haben wir als erstes die Einwirkung derartiger Salze auf *N*-Alkyl-amide und -anilide aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren untersucht.

Von den in Frage kommenden Salzen organischer Basen erschienen nach den bisherigen Erfahrungen vor allem die Hydrochloride der Pyridinreihe als besonders geeignet, da diese bei vergleichenden Untersuchungen eine außerordentlich große kationische Wirksamkeit erwiesen hatten²) und andererseits im vorliegenden Falle der Umsetzungen mit Carbonsäureamiden nicht zu Umamidierungen¹) Veranlassung geben konnten. Obwohl wir bei Fortführung unserer vorgenannten Versuche²) festgestellt haben, daß die drei Picolinhydrochloride – zumindest gegenüber β -Naphtholäthyläther – eine noch größere Spaltwirkung besitzen als das Pyridinhydrochlorid selbst³), verwendeten wir in Anbetracht der besseren Zugänglichkeit des Pyridins zunächst doch bei allen hier beschriebenen Versuchen das letztgenannte Salz zur Spaltung.

Die vorliegenden Untersuchungen sollten zunächst die Möglichkeit einer generellen Anwendung der Methode, die Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Natur der *N*-Alkyl- und der Carbonsäure-Reste der Amide sowie die Bedingungen für eine quantitative Alkylabspaltung zeigen.

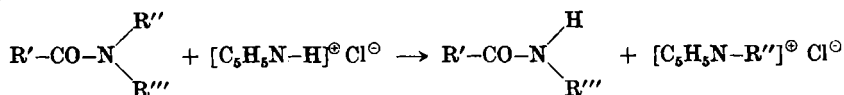
Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Carbonsäureamide der primären und sekundären aliphatischen Amine und der Alkylaniline mit den jeweils angegebenen Mengen Pyridinhydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluß auf

¹) D. Klamann, Mh. Chem. 84, 925 [1953].

²) D. Klamann (mit E. Schaffer), Mh. Chem. 84, 814 [1953].

³) Unter den gleichen Bedingungen, unter denen Pyridin·HCl einen Spalteffekt von 59% d.Th. zeigte (vergl. Mh. Chem. 84, 819 [1953]), besitzen α -, β - und γ -Picolin·HCl einen solchen von etwa 90% d.Th. (D. Klamann u. E. Schaffer, unveröffentlicht).

190–200° erhitzt, wobei Bildung des alkylfreien Amids und des *N*-Alkylpyridinium-chlorids eintrat.



R' = Alkyl oder Aryl; R'' = Alkyl; R''' = H, Alkyl oder Aryl

Der Grad der Alkylabspaltung wurde präparativ entweder durch Verseifung der entstandenen Amide, Überführung der so gewonnenen Amine in die *p*-Toluolsulfonyl-Derivate und anschließende Trennung derselben oder durch Isolierung der gebildeten alkylfreien Amide bestimmt.

Nachdem wir durch entsprechende Versuche festgestellt hatten, daß zum Unterschied von den Carbon- und Sulfonsäureestern⁴⁾ bei allen bisher untersuchten Amid en unter den eingehaltenen Bedingungen nur eine gänzlich untergeordnete Bildung der betreffenden freien Alkylchloride (bzw. Olefine) auftrat^{4a)}, wurde der Spaltungsgrad – ähnlich wie bei der Phenolätherspaltung mit Pyridinhydrochlorid⁵⁾ – auch analytisch ermittelt.

Hierzu wurde nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser und Aufnehmen der Amide in Äther in der wäßr. Lösung einerseits das restierende Pyridinhydrochlorid acidimetrisch mit 0.1 *n* Lauge gegen Phenolphthalein und andererseits das gesamte ionogene Chlor (Pyridin·HCl und *N*-Alkyl-pyridinium-chlorid) nach Volhard⁶⁾ in der Modifikation nach V. Rothmund und A. Burgstaller⁷⁾ argentometrisch bestimmt. Der auf diese Weise aus der Differenz der beiden Titrationswerte ermittelte Anteil an *N*-Alkyl-pyridinium-chlorid entspricht direkt dem Spaltungsgrad und zeigte bei allen Versuchen eine sehr gute Übereinstimmung mit den präparativ ermittelten Werten (vergl. Tafel 1 und 3).

Tafel 1. Entalkylierung von Carbonsäureamiden mit Pyridinhydrochlorid

Vers. Nr.	Eingesetztes Amid	Mol	Mol-Verh. Amid: Py·HCl	Alkylabspaltung % d. Th.		Unverändertes Amid % d. Eingesatzes
				aus-Titration ber.	präparativ	
1	<i>N</i> -Äthyl-buttersäureanilid	0.020	1:6.7	98.0	96	0
2	<i>N</i> -Cyclohexylbenzamid	0.025	1:14.0	96.1*)	93	0
3	<i>N</i> - <i>n</i> -Octylacetanilid	0.018	1:6.4	61.5*)	59	27
4	<i>N</i> -Äthyl-benzamid	0.025	1:6.5	53.0	—	—
5	<i>N</i> -Cyclohexylbenzamid	0.025	1:6.5	50.7*)	46	49
6	<i>N,N</i> -Di- <i>n</i> -butylbenzamid	0.050	1:4.8	32.4	30	67

*) Unter Berücksichtigung von geringen Mengen (etwa 2–3% d.Th.) gebildeter Alkylchloride bzw. Olefine.

4) D. Klamann, Mh. Chem. 83, 1398 [1952]; 84, 54 [1953]; Liebigs Ann. Chem. 588, 63 [1953]. 4a) Vergl. im Versuchsteil.

5) V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1219 [1941]; 75, 350, 445, 537 [1942].

6) Liebigs Ann. Chem. 190, 23 [1878].

7) Z. anorg. allg. Chem. 68, 330 [1909].

Bei Anwesenheit von geringen Mengen Wasser (z. B. im Pyridinhydrochlorid) trat als Nebenreaktion eine entsprechende Verseifung der Amide auf, die jedoch bei der titrimetrischen Ermittlung des Spaltungsgrades durch Bestimmung der freigesetzten Carbonsäure berücksichtigt werden konnte und auch die Entalkylierungsreaktion nicht beeinflusste. Auf die möglicherweise in sehr geringem Maße gebildeten Aminophenone¹⁾ wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geprüft.

Wie erwartet, konnte bei allen untersuchten *N*-Alkyl-carbonsäureamiden und -aniliden eine entsprechende Abspaltung der Alkyl-Reste erzielt werden, ohne daß spürbare anderweitige Reaktionen oder Zersetzungen der entstandenen Amide auftraten. Schon die bisher durchgeführten Variationen der Versuchsbedingungen (Erhöhung der Pyridinhydrochlorid-Menge, Verlängerung der Reaktionszeit) führten ohne Schwierigkeiten zu einer praktisch quantitativen Entalkylierung.

So konnte *N*-Äthyl-acetanilid bereits mit der etwa 2.5fach-molaren Menge an Pyridinhydrochlorid nach 15stdg. Reaktionszeit fast vollständig in Acetanilid übergeführt werden (Tafel 3, Vers. 14). Beim *N*-Äthyl-buttersäureanilid und *N*-Cyclohexyl-benzamid wurde die quantitative Alkylabspaltung wiederum durch eine größere Menge an Pyridinhydrochlorid bereits innerhalb von 6 Stdn. erreicht (Tafel 1., Vers. 1 u. 2). Aber auch die starke Erhöhung der Spalteeffekte beim *N*-[*n*-Octyl]-acetanilid, *N*-Äthyl-benzamid usw. durch Vermehrung des Spaltemittels Pyridinhydrochlorid (vergl. Tafel 1 u. 3) läßt bereits jetzt den Schluß zu, daß es in den meisten Fällen durch entsprechende Verschärfung der Bedingungen (z.B. auch durch Temperaturerhöhung) möglich sein wird, eine praktisch quantitative Alkylabspaltung zu erzielen.

Allgemein zeigte sich, daß bei allen untersuchten Amidien allein eine Erhöhung des Pyridinhydrochlorid-Überschusses von der etwa 2–2.5fach- auf die etwa 6.5fach-molare Menge eine stets etwa gleich große Zunahme der Entalkylierung um 30 bis 40 Absolut-% bedingte (Tafel 2).

Tafel 2. Änderung der Alkylabspaltung durch Variation der Menge an Pyridinhydrochlorid

Eingesetztes Amid	Mol.-Verhältnis Amid: Pyridin·HCl	Alkylabspaltung aus Titration ber. % d.Th.	Zunahme der Spalteeffekte % d.Th.
<i>N</i> -[<i>n</i> -Octyl]-acetanilid ...	1:2.4	25.3	Δ = 36
„	1:6.4	61.5	
<i>N</i> -Äthyl-buttersäureanilid	1:2.1	67.5	Δ = 31
„	1:6.7	98.0	
<i>N</i> -Äthyl-benzamid	1:2.4	25.6	Δ = 28
„	1:6.5	53.6	
<i>N</i> -Cyclohexyl-benzamid ..	1:2.0	12.8	Δ = 38
„	1:6.5	50.7	

Zur Prüfung des Einflusses der *N*-Alkylgruppen auf die Größe des Spalteeffektes wurden *N*-Äthyl-, *N*-[*n*-Butyl]- und *N*-[*n*-Octyl]-acetanilid sowie *N*-Äthyl- und *N*-Cyclohexyl-benzamid unter gleichen Bedingungen der Reak-

tion unterworfen. Interessanterweise war die Entalkylierung beim *n*-Butyl-Derivat wesentlich größer als beim *N*-Äthyl-acetanilid, während die Octyl-Verbindung erwartungsgemäß die geringste Alkylabspaltung zeigte (Tafel 3, Vers. 7, 8 u. 9). Bei den Benzamiden wurde das Äthyl-Derivat ebenfalls stärker angegriffen als die Cyclohexyl-Verbindung (Tafel 3, Vers. 12 u. 13).

Beim *N,N*-Di-*n*-butyl]-benzamid wurden trotz Anwendung einer größeren Pyridinhydrochlorid-Menge unter den bisher eingehaltenen Bedingungen nur 32% der einen Butylgruppe abgespalten (Tafel 1, Vers. 6); es wird also zunächst nur ein *n*-Butyl-Rest abgespalten, was annehmen läßt, daß bei Carbonsäureamiden rein-aliphatischer sekundärer Amine die zweite Alkylgruppe erst nach weitgehender Entfernung der ersten abgespalten wird.

Auffallenderweise war die Entalkylierung beim *N*-Äthyl-benzanilid unter etwa gleichen Bedingungen wesentlich größer als beim entsprechenden *N*-Äthyl-benzamid (Tafel 3, Vers. 11 u. 12). Wir führen diese geringere Haftfestigkeit der Bindung zwischen Alkyl-Rest und Stickstoff beim Anilid auf die Wechselwirkung der Elektronenpaare des Stickstoffatoms mit dem π -Elektronensystem des Arylkernes zurück, was mit unserer Ansicht über die Gründe der verschieden starken kationischen Wirksamkeiten der Hydrochloride nicht cyclischer Amine übereinstimmen würde^{2,8)}.

Tafel 3. Entalkylierung von Carbonsäureamiden mit Pyridinhydrochlorid

Vers. Nr.	Eingesetztes Amid	Mol	Mol.-Verh. Amid: Py·HCl	Alkylabspaltung % d.Th.		Unverändertes Amid % d. Einsatzes
				aus Titration ber.	präparativ	
7	<i>N</i> -Äthyl-acetanilid	0.05	1:2.2	34.8	32	60
8	<i>N</i> -[<i>n</i> -Butyl]-acetanilid	0.05	1:2.4	56.0*)	49	36
9	<i>N</i> -[<i>n</i> -Octyl]-acetanilid	0.024	1:2.2	25.3*)	22	70
10	<i>N</i> -Äthyl-buttersäureanilid	0.05	1:2.1	67.5	63	32
11	<i>N</i> -Äthyl-benzanilid	0.05	1:2.2	40.6	38.5	59
12	<i>N</i> -Äthyl-benzamid	0.05	1:2.4	25.6	21	74
13	<i>N</i> -Cyclohexyl-benzamid	0.05	1:2.0	12.8*)	—	84
14	<i>N</i> -Äthyl-acetanilid**) ..	0.05	1:2.4	86.7	83	12

*) Unter Berücksichtigung von geringen Mengen (etwa 2–3% d.Th.) gebildeter Alkylchloride bzw. Olefine.

**) 15 Stdn. Reaktionszeit.

Zum Studium der Abhängigkeit der Alkylabspaltung von der Natur des Carbonsäurerestes wurden die *N*-Äthyl-anilide der Essig-, Butter- und Benzoesäure herangezogen. Das *N*-Äthyl-buttersäureanilid wurde zu einem wesent-

⁸⁾ D. Klamann, Österr. Chemiker-Ztg. 54, 300 [1953]; vergl. hierzu auch F. Becker, Chem. Ber. 86, 1150 [1953], sowie Diplomarbeit E. Schaffer, Techn. Hochschule Wien [1953].

lich größeren Prozentsatz entalkyliert als das *N*-Äthyl-acetanilid, das genannte Benzanilid dagegen nur wenig mehr als das letztgenannte (Tafel 3, Vers. 7, 10 u. 11). Nach diesem bisherigen Ergebnis scheinen sich Amide normaler aliphatischer Carbonsäuren mit zunehmender Kohlenstoffzahl der Säure-Reste leichter entalkylieren zu lassen.

Durch die von uns aufgefundene Stickstoff-Entalkylierung durch Aminsalze wird die manchmal zu beobachtende Tatsache erklärt, daß bei der Darstellung von Amidinen aus Aminen und Säurechloriden eine gewisse Alkylabspaltung auftreten kann, wenn bei der Reaktion als salzsäurebindendes Mittel entweder ein Überschuß des betreffenden Amins selbst oder eine andere organische Base (vor allem Pyridin), jedoch kein niedrigsiedendes Lösungsmittel bei unzureichender Kühlung verwendet wird. Ein von uns unter derartigen Bedingungen aus zwei Moll. vollkommen anilin-freien *N*-Äthyl-anilins und einem Mol. Benzoylchlorid dargestelltes *N*-Äthyl-benzanilid enthielt fast 3% Benzanilid. Eine Alkylabspaltung durch Einwirkung des betreffenden Säurechlorids ist in diesen Fällen nicht anzunehmen, da die Umsetzung desselben zum Amid zweifellos zu leicht und rasch erfolgt.

Es sei an dieser Stelle bereits unsere Beobachtung erwähnt, daß auch die bekannte Alkylabspaltung bei Aminen durch Erhitzen ihrer Hydrohalogenide durch Zugabe von kationisch stark wirksamen Aminsalzen (wie z. B. Pyridinhydrochlorid usw.) beträchtlich verbessert werden kann, was auf Grund der Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen über Reaktionen mit Salzen organischer Basen⁹⁾ zu vermuten war. Während *N*-Äthyl-anilin-hydrochlorid allein bei 6stdg. Erhitzen auf 190° nur zu 22% entäthylt wurde, stieg die Äthylabspaltung unter gleichen Bedingungen bei Zugabe der etwa 2,2fach-molaren Menge Pyridinhydrochlorid auf fast 52% an. Selbst *N*-[*n*-Dodecyl]-anilin wurde unter diesen Verhältnissen noch zu mindestens 36% entalkyliert.

Weitere Untersuchungen zur Ausweitung unserer neuen Methode sind beabsichtigt. Über die Darstellung und Eigenschaften einiger bisher nicht beschriebener Säureamide wird im Versuchsteil berichtet.

Beschreibung der Versuche¹⁰⁾

N-[*n*-Octyl]-acetanilid: 7.5 g *N*-[*n*-Octyl]-anilin¹¹⁾ wurden mit 11.2 g Essigsäureanhydrid nach Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten, Versetzen mit Wasser, Ausäthern, Waschen der äther. Lösung mit verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und Wasser und Einengen hinterblieben 7.5 g *N*-[*n*-Octyl]-acetanilid (83% d.Th.); n_D^{20} 1.5012.

$C_{16}H_{25}ON$ (247.4) Ber. C 77.67 H 10.18 N 5.65 Gef. C 77.43 H 10.08 N 5.61

N-Äthyl-buttersäureanilid wurde aus 26.6 g *N*-Äthyl-anilin (0.22 Mol) und 11.7 g Butyrylchlorid (0.11 Mol) in 150 ccm Äther unter Rühren und Köhlen gewonnen. Nach Aufarbeiten, wie vorstehend beschrieben, 20.1 g *N*-Äthyl-buttersäureanilid (96% d.Th.); n_D^{20} 1.5032. Flüssigkeit von eigenartigem, nicht unangenehmem Geruch.

$C_{12}H_{17}ON$ (191.3) Ber. C 75.35 H 8.95 N 7.32 Gef. C 74.88 H 8.69 N 7.26

N,N-Di-*n*-butyl]-benzamid: 25 g Di-*n*-butylamin in 150 ccm Äther wurden unter Köhlen und Rühren zunächst mit 30 g Benzoylchlorid und dann mit 40 ccm

⁹⁾ Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten: D. Klamann, Österr. Chemiker-Ztg. 54, 299 [1953].

¹⁰⁾ Teile der Diplomarbeit E. Schaffer, Techn. Hochschule Wien [1953], ausgeführt im Institut für organ.-chemische Technologie.

¹¹⁾ Dargestellt durch Alkylierung von *p*-Toluolsulfanilid mit *n*-Octyl-*p*-toluolsulfonat nach D. Klamann und Mitarbb., Mh. Chem. 83, 870 [1952], und Spaltung des erhaltenen *n*-Octylsulfanilids nach D. Klamann und G. Hofbauer, Chem. Ber. 86, 1246 [1953].

10-proz. Natronlauge versetzt; Aufarbeitung wie oben beschrieben. Ausb. 44.2 g *N,N*-Di- $[n$ -butyl]-benzamid (98% d.Th.); angenehm riechende Flüssigkeit, n_D^{20} 1.5121.

$C_{16}H_{22}ON$ (233.3) Ber. C 77.21 H 9.93 N 6.00 Gef. C 77.13 H 9.91 N 5.96

Entalkylierung der Carbonsäureamide

N-Äthyl-acetanilid: 8.15 g *N*-Äthyl-acetanilid (0.05 Mol) wurden mit 11.55 g Pyridin·HCl (0.1 Mol) in einem Rundkolben mit Steigrohr und Thermometer unter Feuchtigkeitsausschluß und öfterem Schütteln 6 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt, die ungelösten Anteile in Äther aufgenommen und die Äther-Lösung mehrmals gut mit Wasser ausgeschüttelt.

Die vereinigten wäßr. Auszüge wurden auf 1000 ccm aufgefüllt. In 10 ccm dieser Lösung wurde das gesamte ionogene Chlor nach Ansäuern mit Salpetersäure mit 0.1 n AgNO₃ und NH₄SCN nach Volhard⁶⁾ in der Modifikation von Rothmund und Burgstaller⁷⁾ bestimmt. In weiteren 10 ccm wurde mit 0.1 n KOH die Summe aus restierendem Pyridin·HCl und etwa gebildeter Essigsäure ermittelt. Um letztere bei der Berechnung des Spalt-effektes berücksichtigen zu können, wurden 250 ccm der wäßr. Lösung nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert, das Destillat auf 250 ccm aufgefüllt und in 10 ccm davon die Essigsäure mit 0.1 oder 0.01 n KOH titriert. Nach Abzug des für die Essigsäure ermittelten Wertes von der Säurebestimmung wurde aus der Differenz von argentometrischer und acidimetrischer Titration der Spaltungsgrad zu 34.8% d.Th. berechnet.

Nach Abdestillieren des Äthers wurden die Anilide durch Kochen mit konz. Salzsäure unter Rückfluß verseift, die gebildeten Aniline nach Alkalischmachen mit Natronlauge mit Wasserdampf abdestilliert, isoliert, mit Hilfe von *p*-Toluolsulfochlorid i. Ggw. von Pyridin in die *p*-Toluolsulfonyl-Derivate übergeführt und diese durch erschöpfendes Ausschütteln mit Natronlauge nach der kürzlich beschriebenen Arbeitsweise¹²⁾ getrennt. Es wurden so 3.9 g *p*-Toluolsulfanilid (32% d.Th.; Schmp. 103°) und 8.2 g *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid (60% d.Th.; Schmp. 87–88°) gewonnen.

Die in den Tafeln 1 und 3 angeführten Versuche 1–14 wurden analog durchgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug stets 190–200°, die Zeit 6 Stdn. (bei Versuch 14: 15 Stdn.). Die Einwaagen an Pyridin·HCl variierten etwas, da diese außerordentlich hygroskopische Substanz sehr rasch eingewogen und zur Vermeidung der Wasseraufnahme auf längerdauernde Wägearbeiten verzichtet wurde.

Die Versuche 2, 3, 5, 8, 9 und 13 wurden in einem 50-ccm-Claisenkolben durchgeführt, um die in geringer Menge abdestillierenden Alkylchloride bzw. das Cyclohexen isolieren zu können. Es wurden in allen Fällen lediglich ca. 0.1 g Chloride bzw. Olefin gebildet, was etwa 2–3% der theoret. Ausbeute entsprach. Bei den Angaben der analytisch ermittelten Spalteffekte in Tafel 1 und 3 wurde diesem Umstand Rechnung getragen.

Zu Beginn der Reaktion waren alle Gemische zunächst inhomogen. Mit fortschreitender Entalkylierung trat dann aber stets zunehmende Homogenisierung ein. Nach Abbruch der Reaktion waren die Reaktionsgemische bei den Versuchen 1, 2, 8, 10 und 14 homogen und bei den Versuchen 3, 4, 5, 11 und 12 bis auf einen geringen Rest fast vollkommen homogen; die anderen Gemische blieben weitgehend zweiphasig. Diese Erscheinung der zunehmenden Homogenität ermöglicht, bereits während der Reaktion Rückschlüsse auf den Entalkylierungsgrad zu ziehen; bei gewünschter vollständiger Alkylabspaltung muß die Reaktion noch einige Zeit über den Eintritt vollkommener Homogenisierung hinaus fortgeführt werden.

Die präparative Ermittlung der Zusammensetzung der entstandenen Amide wurde bei den Versuchen 3, 6, 7, 8, 10, 11 und 12 durch Verseifung der Carbonsäureamide, Überführung der Amino in die *p*-Toluolsulfonyl-Derivate und Trennung derselben wie oben durchgeführt. Bei den Versuchen 6 und 12 wurden die freigesetzten Amino in verd. Salzsäure aufgefangen und die Sulfamide in geschlossenen Gefäßen mit *p*-Toluolsulfochlorid unter Zugabe entsprechender Mengen Natronlauge hergestellt. Die Versuche 1, 2, 5, 9, 13

¹²⁾ D. Klamann und Mitarbb., Mh. Chem. 88, 875, 877 [1952].

und 14 wurden durch Isolierung der betreffenden, alkylfreien Carbonsäureamide aufgearbeitet, die entweder sofort rein anfielen (Vers. 1 und 2) oder durch Ausziehen mit heißem Wasser erhalten wurden.

Alle Versuche der Entalkylierung von *N*-Alkyl-benzamiden (2, 4, 5, 12 und 13) lieferten neben Benzamid durch geringfügige Wasserabspaltung aus diesem Spuren von Benzonitril, dessen Menge jedoch stets so gering war, daß es nicht isoliert, sondern nur durch seinen Geruch festgestellt werden konnte. Bei der Reaktion des *N,N*-Di-*n*-butyl]-benzamid trat dagegen kein Benzonitril-Geruch auf, ein Hinweis mehr, daß ausschließlich nur eine Butylgruppe abgespalten wurde.

N-Äthyl-benzanilid: 53.2 g *N*-Äthyl-anilin (0.44 Mol) wurden unter Rühren und Kühlen mit stehendem Wasser tropfenweise mit 30.9 g Benzoylchlorid (0.22 Mol) versetzt und das Reaktionsgemisch nach beendeter Zugabe noch 2 Stdn. gerührt. Das nach üblicher Aufarbeitung gewonnene *N*-Äthyl-benzanilid besaß den Schmp. 54° (Lit. 60°). 15 g des Produktes wurden durch Kochen mit konz. Salzsäure verseift, die Benzoesäure (7.95 g; 97% d.Th.; Schmp. im geschl. Rohr: 121°) und die Aniline isoliert und letztere – wie oben beschrieben – in die *p*-Toluolsulfanilide übergeführt und getrennt. Es wurden 17.8 g *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid (97% d.Th.; Schmp. 87–88°) und 0.42 g *p*-Toluolsulfanilid (2.8% d.Th.; Schmp. 103°) erhalten.

Zur Reinheitsprüfung des verwendeten *N*-Äthyl-anilins wurden 12.1 g mit 40 g Pyridin und dann unter Feuchtigkeitsausschluß allmählich mit 20 g *p*-Toluolsulfochlorid versetzt, das überschüss. Sulfochlorid nach einiger Zeit durch teilweise Zugabe kleiner Wassermengen unter Rühren oder Schütteln verseift, schließlich Wasser und Salzsäure zugesetzt und das ausgefallene Sulfamid isoliert, gewaschen und getrocknet: 27.2 g (99% d.Th.); Schmp. 87–88°. Durch Lösen in Äther, Ausziehen dieser Lösung mit Natronlauge und Ansäuern konnte keine Spur von *p*-Toluolsulfanilid nachgewiesen werden.

Entalkylierung der *N*-Alkyl-aniline

N-Äthyl-anilin: a) 7.88 g *N*-Äthyl-anilin-hydrochlorid (0.05 Mol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 6 Stdn. auf 190° erhitzt, nach Erkalten und Lösen in Wasser das gesamte Chlor argentometrisch titriert, die Aniline danach in die *p*-Toluolsulfonyl-Derivate übergeführt und als solche getrennt: 2.48 g *p*-Toluolsulfanilid (20% d.Th.; Schmp. 103°) und 10.35 g *N*-Äthyl-*p*-toluolsulfanilid (75% d.Th.; Schmp. 87–88°) konnten erhalten werden.

b) 7.88 g *N*-Äthyl-anilin·HCl und 13.0 g Pyridin·HCl (0.112 Mol) wurden, wie vorstehend beschrieben, 6 Stdn. auf 190° erhitzt. Nach Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 250 ccm Wasser gelöst und der Spalteffekt wie üblich titriert (vergl. Tafel 4). Bei weiterer Aufarbeitung konnten neben *N*-Äthyl-sulfanilid 6.1 g *p*-Toluolsulfanilid (49% d.Th.) gewonnen werden.

Tafel 4. Titrimetrische Bestimmung der Alkylabspaltung bei *N*-Alkylanilinen

Eingesetztes <i>N</i> -Alkyl-anilin·HCl	Gesamt- chlor Mol	Säure Mol	<i>N</i> -Alkyl-pyridinium- chlorid Mol	Spalteffekt % d.Th.
<i>N</i> -Äthyl-anilin·HCl (Vers. a)	0.0389	—	—	22
<i>N</i> -Äthyl-anilin·HCl (Vers. b)	0.1627	0.1368	0.0259	52
<i>N-n</i> -Dodecyl-anilin·HCl	0.0988	0.0873	0.0115	36

N-[*n*-Dodecyl]-anilin: 9.5 g *N*-[*n*-Dodecyl]-anilin·HCl (0.0319 Mol; Schmp. 88–90°) und 8.18 g Pyridin·HCl (0.0708 Mol) wurden 6 Stdn. auf 190° erhitzt. Das Reaktionsgemisch war nicht homogen, wurde mit Wasser versetzt, diese Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dann auf 500 ccm aufgefüllt. Da die wäßr. Lösung sehr dunkel gefärbt war, wurden die zur Titration verwendeten Anteile vorher mit Aktivkohle erhitzt, diese nach Filtrieren gut mit heißem Wasser nachgewaschen und im Filtrat wie gewöhnlich Chlor und Säure titriert (vergl. Tafel 4). In der äther. Lösung wurden – neben restierendem Dodecylanilin – Anilin, Dodecylchlorid und Dodecyl nachgewiesen.