

weder destilliert noch zur Kristallisation gebracht werden konnte. Die Säure wurde deshalb in den Dimethylester übergeführt.

Dimethylester von X: Das aus dem Ätherextrakt isolierte Öl wird mit 30 ccm *Methanol* und 3 ccm konz. Schwefelsäure 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 150 ccm Eiswasser hinzu und äthert aus. Der ätherische Extrakt wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und darauf mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und dem Abdampfen des Äthers wird der Ester i. Vak. destilliert. Ausb. 5.7 g (87 % d. Th.), Sdp.₃ 155°.

$C_{19}H_{36}O_4$ (328.5) Ber. C 69.46 H 11.05 Gef. C 69.86 H 10.94

1.3.9.11-Tetraäthyl-undecan-dicarbon säure-(1.11) (XI): 10.5 g IX werden mit 6 g Natriumhydroxyd und 7.5 g 85-proz. Hydrazin in 70 ccm Diäthylenglykol wie oben der reduktiven Säurespaltung unterworfen. Auch hier kann die Säure nur als nicht kristallisierendes Öl erhalten werden. Zur Charakterisierung der Säure wurde der Diäthylester hergestellt.

Diäthylester von XI: Der Ester wurde auf die gleiche Weise wie der Dimethylester von X durch Veresterung der rohen Säure mit *Äthanol*/Schwefelsäure hergestellt. Ausb. 10.0 g (81 % d. Th.), Sdp._{0.002} 144°.

$C_{25}H_{48}O_4$ (412.7) Ber. C 72.76 H 11.73 Gef. C 72.46 H 11.55

SIEGFRIED HÜNIG und MAX KIESEL*)

Spezifische Protonenacceptoren als Hilfsbasen bei Alkylierungs- und Dehydrohalogenierungsreaktionen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 13. November 1957)

Äthyl-diisopropyl-amin, Äthyl-dicyclohexyl-amin und Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin sind stark basisch, aber praktisch nicht alkylierbar. Sie eignen sich daher als Hilfsbasen zum spezifischen Abfangen der Säure bei Alkylierungsreaktionen von Aminen und der Darstellung von Olefinen aus Alkylhalogeniden und α -Halogenäthern. In allen untersuchten Beispielen liegen die Ausbeuten höher als nach bekannten Methoden.

Auf dem Gebiete der organischen Chemie kennt man zahlreiche Reaktionen, in deren Verlauf Protonen auftreten, welche von zugesetzten Hilfsbasen abgefangen werden müssen, um diese Reaktionen zu Ende zu führen.

Hierher gehören vor allem Alkylierungsreaktionen und die Bildung olefinischer Doppelbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Alkylhalogeniden**). In beiden Fällen steht man vor der Aufgabe, Hilfsbasen zu finden, welche die entstan-

*) Teil der Dissertat., Univ. Marburg 1957.

***) Es bleibt hier zunächst außer Betracht, ob die Eliminationen nach dem E₁- oder E₂-Chemismus verlaufen.

dene Säure zu binden vermögen, ohne mit den Reaktionspartnern unerwünschte Nebenreaktionen einzugehen. Diese Aufgabe läßt sich bisher nicht immer befriedigend lösen.

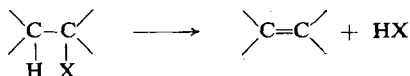
Stellt man z.B. nach dem Schema



durch Alkylierung tertiäre Amine dar, so verbrauchen anorganische Hilfsbasen, vor allem wäßrige Laugen stets einen Teil des Alkylhalogenids durch Verseifung.

Diese Schwierigkeiten werden bei langkettigen Alkylhalogeniden besonders groß und führen hier zu sehr umständlichen Verfahren¹⁾. Alkoholat als Hilfsbase wird teilweise zum Äther alkyliert, Pyridin oder Chinolin scheiden sowohl wegen ihrer leichten Quaternierbarkeit als auch wegen ihrer zu geringen Basizität aus.

Prinzipiell die gleichen Schwierigkeiten treten bei Dehydrohalogenierungen^{**)} nach dem Schema



auf. Auch hier wirkt die Halogenverbindung leicht als Alkylierungsmittel für die Hilfsbase. Alkoholische Kalilauge verwandelt primäre Halogenide vorwiegend in Äther²⁾; Basen wie Pyridin werden hauptsächlich quaterniert, teilweise sogar von sek. Halogeniden³⁾.

Auf Grund dieser Befunde sollten sich bei derartigen Reaktionen als Hilfsbasen spezifische Protonenacceptoren bewähren, d. h. tertiäre Amine, welche sich auf Grund ihres räumlichen Aufbaues nur äußerst langsam quaternieren lassen, aber dennoch gegenüber Protonen eine möglichst hohe Basizität besitzen. Die vorliegende Abhandlung beschreibt solche Basen und ihre Anwendung.

A. AUSWAHL DER HILFSBASEN

Verbindungen, welche schwere Alkylierbarkeit mit hoher Basizität gegenüber Protonen in sich vereinigen, sind praktisch nur bei hochverzweigten, aliphatischen tertiären Aminen zu suchen. An solchen Basen, und zwar vorwiegend aus der Propyl- und Butylaminreihe, haben wir, wie bereits beschrieben⁴⁾, die Geschwindigkeit der Alkylierung durch Äthyljodid gemessen. Auf Grund dieser Ergebnisse wählten wir für präparative Zwecke die folgenden drei Amine: Äthyl-diisopropyl-amin (Sdp. 128°), Äthyl-dicyclohexyl-amin⁵⁾ (Sdp.₁₃ 143°) und Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin („Triisopropanolamin“^{**)}).

¹⁾ FREDERICK POST Co., übertr. von W. M. HINMAN und W. G. HOLLMANN, Amer. Pat. 2150832; C. 1939 I, 4681.

²⁾ F. C. WHITMORE und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 63, 126 [1941].

³⁾ C. R. NOLLER und R. DINSMORE, J. Amer. chem. Soc. 54, 1025 [1932].

⁴⁾ S. HÜNIG und M. KIJSSEL, J. prakt. Chem., im Druck.

⁵⁾ A. SKITA und W. BERENDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 1528 [1919]; Yu. K. YUR'EV und I. K. KOROBITSYNA, Vestnik Mosk. Univ. 5, Nr. 3 Ser. Fis.-Nat. i Estest. Nauk. Nr. 2, 87-90 [1950]; C. A. 45, 7029 [1951].

^{**)} Diese Base verdanken wir dem Entgegenkommen der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen.

Die ersten beiden Basen sind etwa gleichwertig. Ihr Einsatz bietet die Möglichkeit, aus dem Reaktionsgut entweder die Hilfsbase oder das gewünschte Produkt abzu-destillieren. Beide Basen sind nicht wasserlöslich. Dagegen liegt der Hauptvorteil des technischen „Tri-isopropanolamins“ in seiner Wassermischbarkeit, wodurch sich die Reaktionsansätze besonders einfach aufarbeiten lassen.

B. SPEZIFISCHE PROTONENACCEPTOREN BEI ALKYLIERUNGSREAKTIONEN

1. Darstellung von Äthyl-diisopropyl-amin und Äthyl-dicyclohexyl-amin

Die Reaktion



sollte rasch und quantitativ verlaufen, wenn nicht das im allgemeinen stärker basische sekundäre Amin auf Grund der Gleichgewichtseinstellung



teilweise blockiert würde. Auf Zusatz einer starken Hilfsbase läßt sich daher das sekundäre Amin rascher alkylieren. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß sich weder das gebildete tertiäre Amin noch die Hilfsbase quaternieren lassen. Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn die Hilfsbase mit dem tertiären Amin identisch ist.

So setzt sich Diisopropylamin mit Diäthylsulfat bei $\sim 120^\circ$ in Gegenwart von molaren Mengen Äthyl-diisopropyl-amin zu 90% um. Aus dem Ansatz lassen sich 90% d. Th. an neu gebildeter tertiärer Base isolieren⁶⁾.

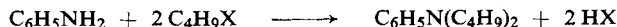
Desgleichen alkyliert Diäthylsulfat bei $\sim 100^\circ$ Dicyclohexylamin in Gegenwart von Äthyl-dicyclohexyl-amin innerhalb $2\frac{1}{2}$ Std. zu 91% d. Th. zur tertiären Base bei 82% Umsatz des sekundären Amins.

In keinem Falle beobachtet man eine Quaternierung der sperrig gebauten tertiären Basen. Auf Grund dieses Verhaltens ist hier noch eine weitere Vereinfachung möglich.

Man kann die Hilfsbase fortfallen lassen und dafür die Reaktionsdauer um ein Mehrfaches verlängern. In dieser Variante lassen sich die beiden tertiären Amine mit gleicher Ausbeute gewinnen.

2. Darstellung von *N,N*-Di-*n*-butyl-anilin

Die als Beispiel gewählte Butylierung von Anilin nach



ist schon mehrfach versucht worden. Im Gegensatz zum obigen Reaktionsschema entstehen jedoch fast durchweg Gemische von Mono- und Dibutylanilin, gleichgültig ob *n*-Butylchlorid⁷⁾ oder *n*-Butyl-*p*-toluolsulfonsäureester⁸⁾ eingesetzt werden. Auch Zu-

⁶⁾ Dieser Versuch entstammt der Dissertat. von H. BÖRTZLER, Univ. Marburg 1954.

⁷⁾ J. REILLY und W. J. HICKINBOTTOM, J. chem. Soc. [London] 113, 99 [1918].

⁸⁾ V. C. SEKERA und C. S. MARVEL, J. Amer. chem. Soc. 55, 345 [1933].

satz von Magnesiumoxyd bei hoher Temperatur bringt keine wesentliche Änderung⁹⁾. Dagegen alkyliert Tri-n-butylphosphat Anilin zu 78% zur tertiären Base¹⁰⁾.

Wir haben alle drei in dieser Abhandlung beschriebenen Hilfsbasen in die Butylierungsreaktion eingesetzt und in jedem Falle eine fast quantitative Ausbeute an Dibutylanilin erhalten, wie Tab. 1 zeigt.

Tab. 1. Reaktion von Anilin (1 Mol.) mit Butylbromid (2.2 Moll.) in Gegenwart einer Hilfsbase (3 Moll.) zu Dibutylanilin

Hilfsbase	Reaktionsdauer in Stdn.	Reaktionstemp.	Ausb. in %
Äthyl-diisopropyl-amin	3 ¹ / ₂	90—170°	97
Äthyl-dicyclohexyl-amin	3	90—180°	97
Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin	4	100—180°	95

Infolge ihrer gegenüber Anilin hohen Basizität⁹⁾ eignen sich diese Amine hier vorzüglich als spezifische Protonenacceptoren. Dennoch ist Äthyl-dicyclohexyl-amin im vorliegenden Falle wegen der schwierigen Aufarbeitung für praktische Zwecke unbrauchbar. Die geeignete Hilfsbase ist Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin: Nach beendeter Reaktion setzt man Wasser zu und destilliert die abgeheberte Dibutylanilinschicht.

C. SPEZIFISCHE PROTONENACCEPTOREN BEI DEHYDROHALOGENIERUNGEN

1. Dehydrohalogenierung von primären Alkylbromiden

Als Beispiel für die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus einem primären Alkylhalogenid haben wir n-Octylbromid und n-Dodecylbromid mit unseren Hilfsbasen bei etwa 180° reagieren lassen.

Wie Tab. 2 zeigt, erhält man nach genügend langer Reaktionszeit praktisch quantitative Ausbeuten an dem erwarteten Δ^1 -Olefin, welches nach dem IR-Spektrum¹¹⁾ höchstens zu 2—3% durch das Δ^2 -Olefin bzw. durch tertiäre Olefine verunreinigt ist^{*)}. Lediglich Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin erweist sich als wenig brauchbar.

Tab. 2. Δ^1 -Olefine aus primären Alkylbromiden und tertiären Basen (Mol.-Verh. 1:1.5)

Alkylhalogenid	Base	Reaktions-temp.	Reaktionsdauer in Stdn.	Ausb. an Δ^1 -Olefin ^{*)} in %
n-Octylbromid	Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin	180°	15	32
	Äthyl-dicyclohexyl-amin	180°	12	99
n-Dodecylbromid	Äthyl-dicyclohexyl-amin	190°	20	98

*) Gehalt an Verunreinigungen siehe präparativer Teil.

Dieses Verfahren erweist sich danach als das einfachste zur Darstellung praktisch reiner Δ^1 -Olefine, wenn man von den kettensynthetischen Methoden¹²⁾ absieht.

⁹⁾ WM. W. LEWIS jr., Amer. Pat. 2541655 [1951]; C. 1952, 4059.

¹⁰⁾ J. H. BILLMAN, A. RADIKE und B. W. MUNDY, J. Amer. chem. Soc. 64, 2977 [1942].

¹¹⁾ Die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. E. HOFFMANN im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr).

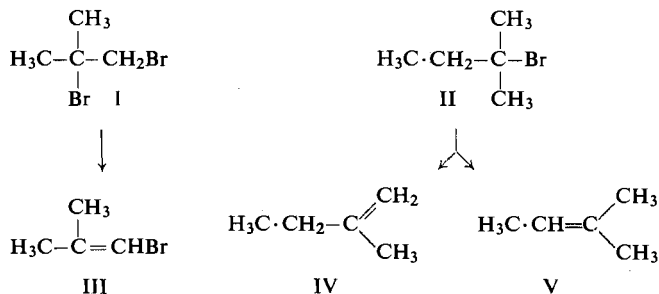
*) Dabei ist vorausgesetzt, daß die aus den Alkoholen dargestellten Alkylbromide völlig isomerenfrei sind, wofür bisher der Beweis fehlt.

¹²⁾ A. L. HENNE und K. W. GREENLEE, J. Amer. chem. Soc. 65, 2020 [1943].

An vergleichbaren Methoden¹³⁾ existieren nur die Esterpyrolysen, wie sie zuerst F. KRAFFT¹⁴⁾ beim Walrat beschrieben hat. Entsprechend konnte P. BAUMGARTEN¹⁵⁾ aus Dodecylpalmitat 70 % d. Th. Dodecen-(1) gewinnen. Nach A. J. VAN PELT und J. P. WIBAUT¹⁶⁾ lassen sich Essigsäureester mit gleichem Erfolg pyrolysieren (Octen-(1) 77 % Ausbeute). Laut Raman-Spektren sind die so erhaltenen Olefine rein¹⁷⁾. In Abwandlung der Krafftschen Methode setzt F. ASINGER¹⁸⁾ höhermolekulare Alkylhalogenide mit Silberstearat im Autoklaven zu den entsprechenden Olefinen um. Aus 1-Brom-dodecan entstehen so 83 % d. Th. an Dodecen-(1), dessen Ozonspaltung allerdings auf einige Procente Δ^2 -Olefin hinweist¹⁸⁾.

2. Dehydrohalogenierung von tertiären Alkylbromiden

Als Beispiele für die Olefinbildung aus tertiären Halogeniden wurden 1.2-Dibrom-2-methyl-propan (I) und tert.-Amylbromid (II) ausgewählt, da über die Abspaltung von Bromwasserstoff aus beiden Verbindungen bereits ausführliche Untersuchungen



Tab. 3. Olefine aus tertiären Alkylbromiden und tertiären Basen (Mol.-Verhältnis 1:1.5)

Alkylhalogenid	Base	Reaktions-temp.	Reaktionsdauer in Stdn.	Ausb. an Olefin in %
1.2-Dibrom-2-methyl-propan (I)	Tris-[2-hydroxypropyl-(1)]-amin	140°	10	58 1-Brom-2-methylpropen-(1) (III)
	Äthyl-dicyclohexyl-amin	140°	5.5	77 1-Brom-2-methylpropen-(1) (III)
tert.-Amylbromid (II)	Tris-[2-hydroxypropyl-(1)]-amin	80°	2.5	88*) { 76 2-Methylbuten-(2) (V) 18 2-Methylbuten-(1) (IV)
	Äthyl-dicyclohexyl-amin	80°	2.5	100*) { 77 2-Methylbuten-(2) (V) 18 2-Methylbuten-(1) (IV)

¹³⁾ Vgl. F. ASINGER, Chemie und Technologie der Monoolefine, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

¹⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 3024 [1883]. ¹⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 980 [1942].

¹⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 55 [1941].

¹⁷⁾ M. MASUNO, T. ASAHARA und K. KANABU, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. **52**, 50 [1949]; C. A. **45**, 4635 [1951].

¹⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 663 [1942].

*) Laut IR-Spektrum enthält das Gemisch nur 95 % Olefin.

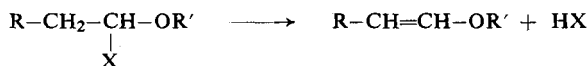
vorliegen. So konnten E. A. BRAUDE und E. A. EVANS¹⁹⁾ nur nach systematischer Abwandlung verschiedener früherer Versuche²⁰⁾ 1-Brom-2-methyl-propen-(1) (III) zu 52% d. Th. erhalten, wenn sie I unter sorgfältig einzuhaltenden Bedingungen mit Kaliumhydroxyd in Äthylenglykol behandelten.

Bei der Eliminierung von Bromwasserstoff aus II interessiert vor allem die Spaltungsrichtung. Die Solvolyse in Gegenwart von Triäthanolamin liefert 30% der Olefine IV und V im Verhältnis 1:4²¹⁾.

Durch Erhitzen der beiden Halogenide I und II mit Äthyl-dicyclohexyl-amin bzw. Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin ließen sich die zu erwartenden Olefine wiederum in wesentlich höherer Ausbeute gewinnen, wobei sich die erstere Base besonders gut eignet. Die Methylbutene fallen im gleichen Isomerenverhältnis¹¹⁾ wie bei H. C. BROWN und Mitarbb.²¹⁾ an. Tab. 3 informiert über die Ergebnisse.

3. Dehydrohalogenierung von α -halogenierten Äthern

Die Dehydrohalogenierung der solvolytisch²²⁾ hochaktiven α -halogenierten Äther nach



verläuft außerordentlich leicht. Jedoch polymerisieren sich die entstehenden Vinyläther schon durch Säurespuren sehr rasch. Man muß also aus diesem Grunde eine möglichst starke Base einsetzen. Trotzdem erwiesen sich nach C. D. HURD und D. G. BOTTERON²³⁾ festes Kalium- und Natriumhydroxyd sowie Dibutylamin als unbrauchbar, während α -Chlor-diäthyläther beim Erhitzen mit Pyridin 43% d. Th. an Äthylvinyläther liefert. Genauso gut bewährt sich nach M. F. SCHOSTAKOWSKII und A. V. BOGDANOVA²⁴⁾ sowie H. BÖHME und H. BENTLER²⁵⁾ Dimethylanilin, welches auch bei anderen α -chlorierten Äthern zu befriedigenden Ausbeuten führt²⁵⁾.

Wir haben diese Basen sowie Triäthylamin und unsere verzweigten tertiären Amine auf α -Chlor-diäthyläther einwirken lassen, wobei sich die letzteren, wie Tab. 4 erken-

Tab. 4. Dehydrochlorierung von α -Chlor-diäthyläther mit tert. Aminen (Mol.-Verh. 1:2)

tert. Amin	Ausb. an Äthylvinyläther in %	Bemerkung
Dimethylanilin	35	stark verharzter Dest.-Rückst.
Pyridin	38	stark verharzter Dest.-Rückst.
Triäthylamin	47	wenig verharzter Dest.-Rückst.
Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin	20	stark verharzter Dest.-Rückst.
Äthyl-dicyclohexyl-amin	80	kein verharzter Dest.-Rückst.
Äthyl-diisopropyl-amin	82	kein verharzter Dest.-Rückst.

19) J. chem. Soc. [London] 1955, 3328.

20) E. A. BRAUDE und C. J. TIMMONS, J. chem. Soc. [London] 1950, 2004.

21) H. C. BROWN und I. MORITANI, J. Amer. chem. Soc. 77, 3609 [1955]; H. C. BROWN und M. NAKAGAWA, ebenda 77, 3611 [1955].

22) H. BÖHME, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 248 [1941].

23) J. Amer. chem. Soc. 68, 1200 [1946].

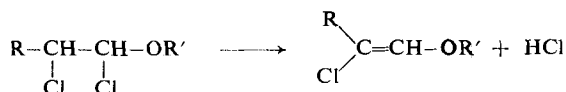
24) J. allg. Chem. (U.S.S.R.) 17, 565 [1947], C. A. 42, 4519 [1948]; ebenda 20, 1326 [1950], C. 1951 I, 313.

25) Chem. Ber. 89, 1468 [1956].

nen läßt, wiederum als stark überlegen erwiesen. Allerdings trifft dies nicht für Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin zu, das offenbar wegen seiner Hydroxylgruppen zu Nebenreaktionen neigt. Dagegen ist deutlich zu sehen, daß nur die stark basischen aliphatischen Amine die Polymerisation des gebildeten Vinyläthers zu verhindern vermögen.

Ganz entsprechend entstehen aus α -Chloräthyl-butyl-äther in Gegenwart von Äthyl-dicyclohexyl-amin 64% d. Th. an Butyl-vinyl-äther. Mit Dimethylanilin dagegen konnten selbst unter variierten Reaktionsbedingungen nur geringe Mengen Butyl-vinyl-äther erhalten werden, dessen Gehalt an Enoläthergruppen außerdem stets zu niedrig lag.

Auch bei der Dehydrohalogenierung der α,β -dichlorierten Äther nach



treten die oben genannten Probleme auf.

Nach M. F. SCHOSTAKOWSKII und F. P. SSIDELKOWSKAJA²⁶⁾ liefert [α,β -Dichlor-äthyl]-butyl-äther bei der Reaktion mit Diäthylanilin 66% d. Th. an Butyl-[β -chlorvinyl]-äther. Auch in diesem Falle erhöht sich mit Äthyl-dicyclohexyl-amin als Base die Ausbeute auf 86% d. Th.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß der Einsatz von stark basischen, nicht alkylierbaren Aminen als Hilfsbasen sowohl bei der Alkylierung wie auch bei der Dehydrohalogenierung Vorteile bietet.

D. ZUM CHEMISMUS DER VORSTEHENDEN REAKTIONEN

Unsere präparativen Ansätze erlauben keine Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Andererseits sind die vorliegenden Reaktionstypen kinetisch untersucht, und man darf die dabei gewonnenen Ergebnisse im wesentlichen auch für die besprochenen Beispiele als gültig ansehen. Allerdings ist Vorsicht am Platze, da die kinetischen Daten für Substitutions- und Eliminierungsreaktionen stets an verdünnten Lösungen gewonnen werden.

Alkylierungen von Aminen mit primären Alkylhalogeniden oder Schwefelsäureestern verlaufen zweifellos bimolekular.

Auch die hier verwendeten Hilfsbasen werden daher nicht in den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt eingreifen, sondern lediglich aus den entstehenden substituierten Ammoniumsalzen die Amine in Freiheit setzen.

Ähnlich einfach dürften die Verhältnisse bei der Dehydrobromierung von 1.2-Dibrom-2-methyl-propan und tert.-Amylbromid liegen. Für diese beiden tertiären Halogenide gilt bei der im Vergleich zu Alkoholaten²⁷⁾ geringen Basizität der zugeetzten Amine zweifellos der E₁-Chemismus: Das im geschwindigkeitsbestimmenden

²⁶⁾ M. F. SCHOSTAKOWSKII und F. P. SSIDELKOWSKAJA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1950, 394; C. 1950 II, 2540.

²⁷⁾ Mit Alkoholaten tritt E₂-Elimination ein, wobei der räumliche Bau des Alkoholats das Verhältnis von Δ^1 - und Δ^2 -Olefin stark beeinflußt. Vgl. H. C. BROWN und I. MORITANI, J. Amer. chem. Soc. 75, 4112 [1953].

Schritt gebildete Carboniumion überträgt ein Proton auf das anwesende Amin, dem also wieder nur eine echte Hilfsfunktion zukommt. Dieser Ablauf ist für tert.-Amylbromid exakt nachgewiesen²¹⁾. Für die α -halogenierten Äther dürfte das gleiche gelten, da bereits so schwache Basen wie Pyridin zur Halogenwasserstoffabspaltung ausreichen.

Dagegen wird aus primären Alkylhalogeniden nach allen bisherigen Erfahrungen²⁸⁾ Halogenwasserstoff nur bimolekular, d. h. unter aktiver Mitwirkung der Base eliminiert. Die stark verzweigten tertiären Amine können nur, wie das Molekülmodell zeigt, gerade noch zur Wirkungssphäre eines H-Atoms (vgl. A) vorstoßen und so die Olefinbildung einleiten. Dieser Zwischenzustand ist sterisch bereits sehr ungünstig, so



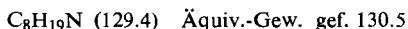
daß die langen Reaktionszeiten verständlich werden. Für eine als Konkurrenz zu erwartende Substitution müßte der Zustand B durchlaufen werden. Für diesen ist der Raumbedarf der fünf Substituenten so groß, daß die Ausbildung von B sich nicht mehr verwirklichen läßt.

Herrn Dr. E. HOFFMANN, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), danken wir für die Aufnahme und quantitative Auswertung der IR-Spektren. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen (Rhein), überließ uns dankenswerterweise eine Reihe von Aminen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Äthyl-diisopropyl-amin

a) *Mit Äthyl-diisopropyl-amin als Hilfsbase:* Ein Gemisch von 10.1 g (0.1 Mol) *Diisopropylamin* und 12.9 g (0.1 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin werden in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler mit durchgeführtem Thermometer unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf 110° erhitzt. Nach Zugabe von 15.4 g (0.1 Mol) *Diäthylsulfat* während 30 Min. und langsamer Temperaturerhöhung auf schließlich 140°, ist nach 3¹/₂ Stdn. die Siedetemperatur des Diisopropylamins (82–83°) nicht mehr zu beobachten. Das nach dem Abkühlen mit 18.3 g (0.3 Mol) Äthanolamin versetzte Reaktionsgemisch liefert an der Drehbandkolonne 1.0 g Diisopropylamin zurück (Umsatz 90%). Der Destillationsrückstand wird an einer kurzen Vigreux-Kolonne rasch destilliert und das Destillat durch Versetzen mit 200 ccm Wasser — in dem Äthanolamin leicht, Äthyl-diisopropyl-amin sehr schwer löslich ist — von mitgerissenem Äthanolamin befreit. Die abgetrennte Aminschrift wiegt nach zweimaliger Destillation über Kaliumhydroxyd an einer kurzen Vigreux-Kolonne (Sdp. 127–128°) 23.5 g, d. h. es sind 10.6 g (90% d. Th., bez. auf umgesetztes sek. Amin) an Äthyl-diisopropyl-amin entstanden.



b) *Ohne Hilfsbase:* In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß 101 g (1 Mol) über Calciumhydrid ge-

²⁸⁾ K. INGOLD, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1953, S. 322 und 412.

trocknetes *Diisopropylamin* zum Sieden und läßt während 2 Stdn. 144 ccm (1 Mol) *Diäthylsulfat* eintropfen. Man steigert die Badtemperatur auf 130° und beobachtet nach weiteren 3 Stdn. fast kein Sieden mehr. Die erkaltete Mischung wird mit einer Lösung von 84 g (1.5 Mol) KOH in 150 ccm Wasser kräftig gerührt, die abgetrennte wäßrige Phase mit Äther nachgeschüttelt und dieser zur organischen Phase gegeben. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat wird an einer Kolonne (60 cm lang, 1 cm Ø, gefüllt mit Glaswendeln) destilliert. Nach dem Äther gehen bei 79–83° 9.7 g Diisopropylamin über. 6.0 g Zwischenlauf (85 bis 125°) werden verworfen. Dann folgen bei 126° 104 g *Äthyl-diisopropyl-amin* vom Äquiv.-Gew. 130.5. Ausb. 89 % d. Th. bei 90-proz. Umsatz.

Äthyl-dicyclohexyl-amin

a) *Mit Äthyl-dicyclohexyl-amin als Hilfsbase*: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und gegen Luftfeuchtigkeit geschütztem Rückflußkühler werden 18.1 g (0.1 Mol) *Dicyclohexylamin* und 20.9 g (0.1 Mol) *Äthyl-dicyclohexyl-amin* auf 90° erhitzt. Anfangs rasch, später in langsamer Tropfenfolge unter gleichzeitiger Temperaturerhöhung auf 110° werden 15.4 g (0.1 Mol) *Diäthylsulfat* zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 2½ Stdn. und Abkühlen des Gemisches auf 80° wird eine konz., wäßrige Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd unter lebhaftem Rühren zugesetzt und das abgeschiedene, rohe Amingemisch von der Lauge getrennt. Der durch Ausäthern dieser Lauge erhaltene Extrakt wird gemeinsam mit dem rohen Amingemisch 24 Stdn. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Destillation an der Drehbandkolonne bis 135°/23 Torr liefert 3.3 g *Dicyclohexylamin* zurück (d. h. 82 % Umsatz). Vakuumdestillation des Rückstandes liefert 36.5 g *Äthyl-dicyclohexyl-amin* vom Sdp.₁₃ 142–143°. Ausb. 36.5–20.9 = 15.6 g, d. h. 91 % d. Th., bezogen auf umgesetztes sek. Amin.

C₁₉H₂₇N (209.4) Äquiv.-Gew. gef. 208

b) *Ohne Hilfsbase*: Bei 90° werden unter Feuchtigkeitsausschluß 370 g (ca. 2 Mol) *Dicyclohexylamin* im Verlauf von 2 Stdn. mit 320 g (ca. 2 Mol) *Diäthylsulfat* versetzt. Nach insgesamt 17 Stdn. zersetzt man durch Einrühren einer konz., wäßrigen Lösung von 140 g (ca. 2.5 Mol) Kaliumhydroxyd, trennt die entstandene Aminschicht, äthert die wäßrige Lauge mehrfach aus und trocknet den mit dem Amingemisch vereinten Ätherextrakt 10 Stdn. über Kaliumhydroxyd. Die anschließende Vakuumdestillation war durch Schäumen des Destillationsgutes sehr erschwert. Unter Verzicht auf eine enge Mittelfraktion erfolgte daher eine erste Trennung der Komponenten an einer Widmer-Kolonne. Die Mittelfraktion wurde dann anschließend an einer Drehbandkolonne destilliert.

Von dem eingesetzten *Dicyclohexylamin* wurden bei 125°/16 Torr 58.2 g zurückgewonnen, d. h. 84 % waren umgesetzt. Bei 138°/14 Torr destillierten 337.5 g *Äthyl-dicyclohexyl-amin* über. Ausb. 94 % d. Th., bez. auf umgesetztes sek. Amin.

Äquiv.-Gew. ber. 209.4 gef. 208.5

Ein unter sonst gleichen Bedingungen, aber im Zeitraum von 24 Stdn. durchgeführter Ansatz unter Verwendung von 90 g (0.5 Mol) *Dicyclohexylamin* und 80 g (ca. 0.5 Mol) *Diäthylsulfat* ergab bei 85-proz. Umsatz des sek. Amins 96 % d. Th. *Äthyl-dicyclohexyl-amin*.

Di-n-butyl-anilin

a) *Mit Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin als Hilfsbase*: In einem Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler mit eingeführtem Anschütz-Thermometer wird ein Gemisch von 9.3 g (0.1 Mol) *Anilin*, 30.14 g (0.22 Mol) *n-Butylbromid* und 57.3 g (0.3 Mol) *Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin* unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt, bis ein gemäßiger Butyl-

bromid-Rücklauf einsetzt (100–110°). Nach 2 Stdn. ist auch bei einer allmählich erreichten Badtemperatur von 180° kein siedendes Butylbromid mehr zu bemerken. Das Reaktionsgemisch wird noch weitere 2 Stdn. unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Unter lebhaftem Rühren mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt, scheidet die entstandene Suspension nach 2stdg. Stehenlassen im Scheidetrichter das Rohprodukt als Öl aus. Ein geringer Teil desselben läßt sich noch nach dem Durchrühren der weiter verdünnten, wäßrigen Lauge mit 17 g (0.3 Mol) Kaliumhydroxyd und wenig Äther erhalten. Das mit Wasser gewaschene und über Kaliumhydroxyd/Kaliumcarbonat getrocknete Rohprodukt liefert an der Drehbandkolonne 18.5 g *Dibutylanilin* vom Sdp.₁₅ 151°.

Der Destillationsrückstand enthält noch 0.9 g *Dibutylanilin*, wie die Titration seiner mit Aktivkohle gereinigten, wäßrig-methanolischen Lösung mit Salzsäure gegen Bromphenolblau zeigt. Ausb. 18.5 + 0.9 = 19.4 g *Dibutylanilin* (95 % d. Th.).

$C_{19}H_{23}N$ (205.3) Äquiv.-Gew. gef. 205.5

b) *Mit Äthyl-dicyclohexyl-amin als Hilfsbase*: Man verfährt wie bei obigem Ansatz, setzt aber als Hilfsbase 62.7 g Äthyl-dicyclohexyl-amin ein und erhitzt innerhalb 1/2 Stde. von 90 auf 180°, rührt noch 2 Stdn. bei dieser Temperatur und läßt nach Abkühlen auf 60–70° eine konz. wäßrige Lösung von 23 g (0.4 Mol) Kaliumhydroxyd unter starkem Rühren eintropfen. Die im Scheidetrichter entstandene und abgetrennte Schicht der Aminbasen wird zusammen mit Ätherextrakten der wäßrigen Lauge über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Durch Destillation ist das Gemisch von Äthyl-dicyclohexyl-amin (Sdp.₂₀ 142–145°) und *Dibutylanilin* (Sdp.₂₀ 150–153°) nur schlecht zu trennen. Vorversuche hatten aber gezeigt, daß Äthyl-dicyclohexyl-amin in methanolischer Lösung mit wäßriger Salzsäure gegen Kresolrot besonders gut dann titriert werden kann, wenn daneben noch *Dibutylanilin* vorliegt.

Nach Entfärbung des Amingemisches durch eine rohe Vakuumdestillation (1.3 g Rückstand) wird dieses in 150 ccm Methanol aufgenommen und mit 5 n HCl gegen Kresolrot auf „Klargelb“ titriert. Nach dem Verdünnen mit dem 3fachen Vol. Wasser wird die entstandene Ölschicht (freigebliebene *Butylanilinbasen*) abgetrennt und zusammen mit Ätherextrakten der Titrationslösung über Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat getrocknet. Die anschließende Destillation an einer Drehbandkolonne liefert nach steilem Anstieg 18.05 g bei 160°/24 Torr konstant übergehendes *Dibutylanilin*. Kolonne, Vorlage und Destillationskolben werden mit Methanol gespült, diese methanolische Lösung mit A-Kohle entfärbt und auf 100 ccm mit Methanol aufgefüllt. Die eine Hälfte dieser Lösung bleibt auf Zusatz von Kresolrot gelb, während ein Tropfen Äthyl-dicyclohexyl-amin sofortige Rotfärbung verursacht. Gegen Bromphenolblau läßt sich daher in der anderen Hälfte bei der Titration mit 5 n HCl der *Dibutylanilingehalt* bestimmen (1.81 g, bez. auf die Gesamtlösung). Ausb. 18.05 + 1.81 = 19.86 g *Dibutylanilin* (97 % d. Th.).

Äquiv.-Gew. ber. 205.3 gef. 204.5

Aus der wäßrig-methanolischen Titrationslösung läßt sich durch Verdampfen des Methanols und Alkalisieren die Hilfsbase fast quantitativ zurückgewinnen.

c) *Mit Äthyl-diisopropyl-amin als Hilfsbase*: 5.6 g (0.06 Mol) *Anilin*, 18 g (0.13 Mol) *Butylbromid* und 23 g (0.18 Mol) Äthyl-diisopropyl-amin werden wie unter b) umgesetzt und die Basen mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0.4 Mol Kaliumhydroxyd in Freiheit gesetzt. Aus dem Basengemisch lassen sich 95% der eingesetzten Hilfsbase abdestillieren. Der Rückstand liefert an der Drehbandkolonne 10.9 g *Di-n-butylanilin* vom Sdp.₂₄ 161°, Titration des Rückstandes (s. unter a)) zeigt weitere 0.3 g an. Ausb. 10.9 + 0.3 = 11.2 g *Di-n-butylanilin* (97% d. Th.).

Äquiv.-Gew. ber. 205.3 gef. 204.5

Octen-(1)

a) Mit *Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin als Hilfsbase*: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und angesetztm Destillationsaufsatz werden 29 g (0.15 Mol) *Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin* auf 180° erhitzt. Unter Rühren werden während 1 Stde. 19.3 g (0.1 Mol) *Octylbromid* zugegeben. Innerhalb von 14 Stdn. gehen insgesamt 5 g Destillat über. Letzteres trennt sich in der eisgekühlten Vorlage in zwei Schichten. Nach dem Abtrennen der unteren (*Octylbromid*) wurde die obere Schicht über CaCl_2 getrocknet. Ausb. 3.6 g (32% d. Th.) *Octen-(1)*. n_D^{20} : 1.4105 (Lit.²⁹): 1.4085).

b) Mit *Äthyl-dicyclohexyl-amin als Hilfsbase*: Ansatz und Durchführung wie unter a), jedoch mit 31.4 g (0.15 Mol) *Äthyl-dicyclohexyl-amin* als Base. Während 12 Stdn. wird unter Rühren die Temperatur von 170 auf 190° erhöht. Nach dieser Zeit sind 11.2 g klares Destillat übergegangen, das nach dem Trocknen über CaCl_2 11.15 g wiegt (99% d. Th.) und einen Brechungsindex von n_D^{23} : 1.4137 zeigt. Nach der Destillation an einer kurzen Füllkörperkolonne beträgt letzterer n_D^{20} : 1.4102. Nach der Halbmikrohydrierung an Platinoxid ist dieses Produkt 94- bis 96-proz. Nach IR-Aufnahmen enthält die Substanz 95% *Octen-(1)*, 0.8% *Octen-(2)* und 1.7% eines in 2-Stellung verzweigten Δ^1 -Olefins.

Dodecen-(1)

Ein Gemisch von 24.9 g (0.1 Mol) *Dodecylbromid* und 31.4 g (0.15 Mol) *Äthyl-dicyclohexyl-amin* werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 20 Stdn. unter Rückfluß auf 190° erhitzt.

Nach der Filtration des abgekühlten Reaktionsgemisches wird der Salzurückstand mit Petroläther gewaschen und anschließend der Petroläther vom Filtrat abgedampft. An der Drehbandkolonne destillieren nach steilem Anstieg auf 94.5°/12 Torr 16.4 g *Dodecen-(1)* über. Ausb. 98% d. Th. Bei der Halbmikrohydrierung³⁰ an Platinoxid nimmt die Substanz 1.01 bzw. 1.07 Moll. Wasserstoff/Mol. auf. Nach IR-Aufnahmen enthält das Olefin 1.4% *Dodecen-(2)*.

1-Brom-2-methyl-propen-(1) (III)

a) Mit *Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin als Hilfsbase*: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 43 g (0.225 Mol) *Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin* unter Feuchtigkeitsausschluß auf 140° erhitzt. 32.3 g (0.15 Mol) *1,2-Dibrom-2-methyl-propan (I)* (dargestellt nach BRAUDE und EVANS¹⁹) vom Brechungsindex n_D^{20} : 1.5064 und Sdp.₉ 35–37° (Daten der Lit.: n_D^{23} : 1.5035 — 1.5075; Sdp.₁₀ 38–42°) läßt man unter Rühren ziemlich rasch zutropfen. Nach 10stgd. Rühren bei 140° und anschließendem Austausch des Rückflußkühlers gegen einen Destillationsaufsatz mit kurzer Vigreux-Kolonne destillieren bei 80–85° 9.5 g *III* ab. Aus dem Destillationsrückstand ließen sich nach dem Versetzen mit viel Wasser und wiederholtem Ausäthern weitere 2.3 g der Verbindung gewinnen. Ausb. 11.8 g (58% d. Th.). Erneute Destillation liefert einen Sdp. von 90–91°, n_D^{20} : 1.4657 (Lit.¹⁹): Sdp.₇₆₀ 92°, n_D^{24} : 1.4615).

b) Mit *Äthyl-dicyclohexyl-amin als Hilfsbase*: Wie unter a) beschrieben, läßt man bei 140° zu 47 g (0.225 Mol) *Äthyl-dicyclohexyl-amin* 32.3 g (0.15 Mol) *I* rasch zutropfen. Nach 5 1/2 Stdn. setzt man eine kurze Vigreux-Kolonne auf und destilliert unter lebhaftem Rühren, wobei 15.5 g Destillat übergehen (Badtemp. 140°). Der mit 50ccm Wasser verdünnte Destillationsrückstand liefert bei der Wasserdampfdestillation noch etwa 1 g eines Öles, welches zu-

²⁹) M. A. KIRRMANN, Bull. Soc. chim. France [4] 39, 988 [1926].

³⁰) Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. II, S. 288, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1953.

sammen mit der Hauptmenge nochmals destilliert wird. Ausb. 15.5 g (77% d. Th.) *III* vom Sdp. 91°, n_D^{20} : 1.4623.

2-Methyl-buten-(2) (V) und 2-Methyl-buten-(1) (IV)

a) *Mit Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin als Hilfsbase:* In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und angesetztem Destillationsaufsatz werden 38.2 g (0.2 Mol) Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin auf 80° erwärmt. Unter Rühren läßt man 22.7 g (0.15 Mol) *tert.-Amylbromid*³¹⁾ zutropfen. Dabei scheidet sich sofort Salz ab, und gleichzeitig destillieren die Olefine über. Mit zunehmender Salzbildung steigert sich augenscheinlich die Geschwindigkeit der Reaktion. Ein stetiger Destillatübergang unterhalb 40° läßt sich durch Regeln der Bromidzugabe leicht erreichen und ist nach 2½ Stdn. beendet. Durch stärkeres Nachheizen wird restliches Olefin in die mittels Kältemischung gekühlte Vorlage destilliert und über Natriumsulfat getrocknet. Ausb. 9.2 g (88% d. Th.) 2-Methyl-buten.

Brechungsindex: Lit.²¹⁾: n_D^{20} : 1.3878 für 2-Methyl-buten-(1) (IV)

Lit.²¹⁾: n_D^{20} : 1.3874 für 2-Methyl-buten-(2) (V)

gef.: n_D^{20} : 1.3877.

Nach IR-Aufnahmen enthält das Destillat 76% 2-Methyl-buten-(2) und 18% 2-Methyl-buten-(1).

b) *Mit Äthyl-dicyclohexyl-amin als Hilfsbase:* In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und angesetztem Destillationsaufsatz werden 35 g (0.166 Mol) Äthyl-dicyclohexyl-amin unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit auf 80° erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur zugetropfetes *tert.-Amylbromid* — insgesamt 19 g (0.126 Mol) — läßt die Reaktion nur zögernd einsetzen, so daß erst nach Zugabe der Hälfte des Bromids und ca. 1 Stde. Reaktionszeit eine nennenswerte Salzabscheidung zu beobachten ist. Mit zunehmender Salzabscheidung lebhafter und unter fortgesetztem Rühren geht im Bereich von 34–37° Destillat über. Durch Zugabe des restlichen *tert.-Amylbromids* und Erhöhung der Temperatur auf 90° während weiterer 1½ Stdn. wird die Destillation aufrechterhalten. In der eisgekühlten Vorlage sammeln sich 5.4 g 2-Methyl-buten.

Der Destillationsrückstand wird mit absol. Toluol durchgerührt, filtriert und das Filtrat an einer langen Vigreux-Kolonne destilliert. Weitere 3.4 g 2-Methyl-buten werden so erhalten. Ausb. 8.8 g (100% d. Th.) Produkt vom Sdp. 34–37°, n_D^{20} : 1.3878, das bei der Halbmikrohydrierung³⁰⁾ an Platinoxid 0.94 bzw. 0.96 Moll. Wasserstoff/Mol. aufnimmt. Nach IR-Aufnahmen enthält das Destillat 77% 2-Methyl-buten-(2) und 18% 2-Methyl-buten-(1).

Äthyl-vinyl-äther

Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 0.2 Mol Base und 0.1 Mol *α-Chlor-diäthyläther* auf dem Wasserbad 30 Min. unter Rühren und Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen im Eisbad wird eine kurze Füllkörperkolonne aufgesetzt und die bei 34–36° übergehende Fraktion in einer eisgekühlten Vorlage über Kaliumhydroxyd aufgefangen.

a) *Hilfsbase: Dimethylanilin.* Ausb. 35% d. Th. Äthyl-vinyl-äther, n_D^{22} : 1.3738 (Lit.²³⁾: n_D^{25} : 1.3737).

Im Kolben bleiben harzige Polymerisate zurück.

b) *Hilfsbase: Pyridin.* Lebhafte Reaktion. Stark verharzter Destillationsrückstand. Ausb. 38% d. Th. n_D^{25} : 1.3749.

c) *Hilfsbase: Triäthylamin.* Weniger harziger Rückstand als bei a) und b). Ausb. 47% d. Th. n_D^{25} : 1.3745.

³¹⁾ Dargestellt durch Sättigen von „Amylenhydrat“ mit Bromwasserstoff bei 0°. Sdp.₇₀ 37°; vgl. l. c. ²¹⁾.

d) *Hilfsbase: Tris-[2-hydroxy-propyl-(1)]-amin*. Heftige, exotherme Reaktion. Bereits nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad abdestilliert. Viel dunkles Polymerisat. Ausb. 20% d.Th. n_D^{20} : 1.3750.

e) *Hilfsbase: Äthyl-dicyclohexyl-amin*. Lebhaftige Reaktion, aber keine Harzbildung. Ausb. 80% d.Th. n_D^{20} : 1.3748.

f) *Hilfsbase: Äthyl-diisopropyl-amin*. Die heftige Reaktion mußte zunächst durch Eiskühlung gebremst werden. Keine verharzten Destillationsrückstände. Ausb. 82% d.Th. n_D^{20} : 1.3740.

Butyl-vinyl-äther

Zu auf 100° erwärmten 41.8 g (0.2 Mol) Äthyl-dicyclohexyl-amin läßt man unter Rühren, Feuchtigkeitsausschluß und Rückfluß 13.65 g (0.1 Mol) α -Chloräthyl-butyl-äther zutropfen. Nach 1 Stde., während der das Gemisch unter starker Salzabscheidung eine schwache Gelbfärbung annimmt, läßt man es erkalten und über Nacht stehen. Nun wird unter Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit der Inhalt des Reaktionskolbens durch eine Glasfritte gesaugt und der Rückstand mit wenig absol. Äther nachgewaschen. Die Fritte enthält nun fast weißes Salz, das nach dem Trocknen über Silicagel 24.1 g wiegt, was 98% der theoret. zu erwartenden Menge Aminhydrochlorid entspricht. Bei der Destillation des Filtrats an einer Vigreux-Kolonnen wird zunächst der Waschäther vertrieben und dann die in der Nähe von 80° übergehende Fraktion aufgefangen. Der Sdp. des Butyl-vinyl-äthers (90—99°³²⁾ ist nicht einwandfrei erhältlich, da sich der Vinyläther nur langsam aus dem überschüssigen Amin herausdestillieren läßt. Es hinterbleibt ein sehr zäher, fast schwarzer Destillationsrückstand. Ausb. 6.4 g (53% d.Th.) *Butyl-vinyl-äther*. Carbonyl-Gehalt des hydrolysierten Vinyläthers nach SIGGIA³³⁾: ber. 28% CO, gef. 27.5% CO.

Butyl-[β -chlor-vinyl]-äther

In einem 100-cm-Zweihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wird ein Gemisch von 23 g (0.11 Mol) Äthyl-dicyclohexyl-amin und 17 g (0.1 Mol) [α,β -Dichlor-äthyl]-butyl-äther³⁴⁾ unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 30 Stdn. bei 60° gehalten. Nach dem Abkühlen erfolgt ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluß Filtration des schwarzbraunen Reaktionsgemisches. Das zurückgebliebene Salz wird nach dem Auswaschen mit viel absol. Äther fast weiß und wiegt nach dem Trocknen 23.5 g, was 96% der theoret. zu erwartenden Aminhydrochloridmenge entspricht. Filtrat und vom Auswaschen des Aminhydrochlorids stammender Äther bleiben zusammen 12 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit haben sich 0.3 g eines schwarzen, filtrierbaren Polymerisats abgesetzt, das in Aceton leicht löslich ist. Aus dem Filtrat wird der Äther abgedampft und der Rückstand an einer Drehbandkolonne i. Vak. destilliert. Nach geringem Anstieg gehen bei 50—50.5° 11.5 g (86% d.Th.) *Butyl-[β -chlor-vinyl]-äther* über. n_D^{20} : 1.4427 (Lit.³⁵⁾; n_D^{20} : 1.4428).

³²⁾ A. E. FAVORSKII und M. F. SCHOSTAKOVSKII, Akad. Nauk. UdSSR Inst. Org. Khim. Sintese Org. Soedinenii Sbornik I, 23 [1950].

³³⁾ S. SIGGIA, „Quantitative organic analysis via functional groups“, JOHN WILEY & SONS, New York 1949, S. 63—64.

³⁴⁾ M. F. SCHOSTAKOVSKII, YU. B. KAGAN und F. P. SSIDELKOWSKAJA, J. allg. Chem. (U.S.S.R.) 17, 957 [1947]; C. A. 42, 4520 [1948].

³⁵⁾ M. F. SCHOSTAKOVSKII und F. P. SSIDELKOWSKAJA, „Synthesen organ. Verbindungen“, Bd. II, S. 140; Porta-Verlag, München 1956.