

(0.1 Mol) und 1.5 g Dibenzoylperoxyd versetzt und unter Rühren bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die Reaktion setzt langsam ein und ist nach 5–10 Min. beendet. Es wird auf 0° gekühlt, das abgeschiedene Succinimid (9.4 g = 96% d. Th.) abfiltriert und die Tetrachlorkohlenstofflösung sofort mit 9 g *Dimethylamin* in absol. Dioxan umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie bei V erhält man ein hellgelbes Öl, das unzersetzt destillierbar ist. Ausb. 10.3 g (51.7% d. Th., bez. auf XVIII), Sdp._{0.05} 47–48°. UV-Absorption: λ_{max} 210, 223 m μ (log ϵ = 3.8, 3.6).

C₁₀H₁₇NO₃ (199.2) Ber. C 60.28 H 8.60 N 7.03 Gef. C 60.26 H 8.66 N 7.20

WOLFGANG LANGENBECK, MANFRED AUGUSTIN und FRITZ HELMUT RICHTER

Über organische Katalysatoren, LX¹⁾

Chelatkatalysen, X²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

Die Katalasewirkung der Manganionen wird durch die Chelatliganden *N.N'.N''*-Trimethyl-diäthylentriamin und besonders *N.N'.N''.N'''*-Tetramethyl-triäthylentetramin stark aktiviert.

J. H. WANG³⁾ hat u. a. Versuche über die Katalasewirkung von Chelaten des Eisens und Mangans mit Diäthylentriamin und Triäthylentetramin angestellt. Er fand insbesondere bei Triäthylentetramin-eisen starke Aktivitäten. Da nach der Elektrentheorie der organischen Katalysatoren⁴⁾ die Aktivitäten von Chelatkatalysatoren stark von den Affinitäten der Chelatliganden zum Metallion abhängen, interessierte es uns, Derivate der genannten Amine auf ihre katalytische Wirkung zu untersuchen. Wir begannen mit den *N*-Methylderivaten.

Diäthylentriamin und Triäthylentetramin enthalten endständig primäre, mittelständig sekundäre Aminogruppen. Beim *N.N'.N''*-Trimethyl-diäthylentriamin (I) und *N.N'.N''.N'''*-Tetramethyl-triäthylentetramin (II) sind dagegen die endständigen Aminogruppen sekundär, die mittelständigen tertiär. Es waren also recht verschiedenartige Wirkungen zu erwarten.



¹⁾ Als LIX. Mitteil. soll gelten: W. SCHÜTZE und H. SCHUBERT, J. prakt. Chem. [4] 8, 306 [1959].

²⁾ IX. Mitteil.: W. SCHÜTZE und H. SCHUBERT, a. a. O.

³⁾ J. H. WANG, J. Amer. chem. Soc. 77, 822, 4715 [1955]; 80, 786, 6477 [1958].

⁴⁾ W. LANGENBECK, Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss. 2, 357 [1960].

In der Tat kann man einen wesentlichen Unterschied feststellen. Bei den Versuchen von WANG ist das Eisenchelate des Triäthylentetramins aktiver als das Manganchelate, bei den Chelaten unseres Methylderivates ist es umgekehrt (Tab.). Die absoluten Werte lassen sich zur Zeit noch nicht vergleichen, weil die Versuchsbedingungen verschieden sind.

Übereinstimmung besteht aber darin, daß die Eisen- und Manganchelate des Tetramins auch bei uns wirksamer sind als die des Triamins. Nach unseren früheren Ergebnissen⁵⁾ dürfte sich das aus der Neigung der Triamine erklären, mit koordinativ sechszähligen Metallionen gesättigte Chelate zu bilden, die inaktiv sind. Von dem Tetramin kann man die Bildung von Chelaten mit zwei gar nicht oder nur locker besetzten Koordinationsstellen erwarten, die erfahrungsgemäß aktiv sind, weil sie das Substrat binden können. Dagegen bildet das koordinativ vierzählige Kupferion in Übereinstimmung mit der Theorie mit dem Triamin ein koordinativ ungesättigtes, aktives Chelat, mit dem Tetramin ein gesättigtes, inaktives.

Den katalytischen Einfluß von Chelatliganden drückt man zweckmäßig durch das Verhältnis A aus:

$$A = \text{Aktivität des Chelates} / \text{Aktivität des Metallions}$$

Diese Größe ist es, die uns in erster Linie interessiert, wenn wir nach möglichst günstig wirkenden Liganden suchen. Für die Liganden I und II sind die A -Werte in der Tabelle mitverzeichnet. Die höchsten A -Werte wurden beim Manganion mit II beobachtet. Sie liegen in der Größenordnung von 1000.

Einige der titrimetrisch erhaltenen Meßwerte wurden bei 18° im Warburg-Apparat manometrisch kontrolliert. Die manometrischen Werte nach 60 Min. liegen stets tiefer als die entsprechenden titrimetrischen. Sie erreichen aber bis zu 70% von ihnen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung von N.N'.N''-Trimethyl-diäthylentriamin (I) und N.N'.N''.N'''-Tetramethyl-triäthylentetramin (II)*⁶⁾: In 1 Mol Äthylchlorid wurden unter Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung 6 Mol Methylamin eingeleitet. Man füllte die Mischung in einen vorgekühlten Autoklaven von 0.5 l Inhalt, der dann langsam angeheizt wurde (1°/Min.). Bei 50° stellte man die Heizung ab und erhitzte erst nach 30 Min. weiter auf 70°. Diese Temperatur wurde 2 Stdn. konstant gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch langsam mit 400 g 50-proz. Natronlauge versetzt. Dabei trennte sich das Amingemisch von der stark alkalischen wäßrigen Lösung. Das Amingemisch wurde mehrmals über festem Ätznatron i. Vak. fraktioniert destilliert, zuletzt über metall. Natrium. Bei 1 Torr lag der Siedepunkt von I bei 60° (Ausb. 10–12 g), von II bei 92° (Ausb. 5–6 g).

Bei Anwendung von Äthylbromid konnte man das Arbeiten im Autoklaven umgehen. Ein Mol Äthylbromid wurde bei Raumtemperatur mit Methylamin gesättigt. Nach 2 Tagen hatte sich eine Kristallkruste gebildet, die in etwa 100 ccm Wasser gelöst wurde. Dann wurde abermals bis zur Sättigung Methylamin eingeleitet. Nach weiteren 3 Tagen wurde vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet. Ausb.: I 10 g, II 4 g.

⁵⁾ W. LANGENBECK und K. OEHLER, Chem. Ber. 89, 2458 [1956].

⁶⁾ Vgl. auch W. W. WILLIAMS und A. F. STROBEL, Amer. Pat. 2.619.502 [1952]; C. A. 47, 11.242 [1953]. Die Autoren haben die beiden Amine nicht isoliert.

*N.N'.N''-Trimethyl-diäthylentriamin*C₇H₁₉N₃ (145.2) Ber. C 57.93 H 13.07 N 29.00 Gef. C 57.99 H 13.04 N 28.62*Trihydrochlorid* (+ H₂O): Schmp. 158°; i. Vak. über P₂O₅ entwässert, wasserfrei analysiert.C₇H₁₉N₃·3 HCl (254.5) Ber. C 33.04 H 8.64 N 16.50 Cl 41.63
Gef. C 33.21 H 8.53 N 16.70 Cl 42.00*Tripikrat*: Schmp. 221°.C₇H₁₉N₃·3 C₆H₅N₃O₇ (832.2) Ber. N 20.18 Gef. N 19.72*N.N'.N''.N'''-Tetramethyl-triäthylentetramin*C₁₀H₂₆N₄ (202.2) Ber. N 27.71 Gef. N 27.18*Tetrahydrochlorid*: Schmp. 230°.C₁₀H₂₆N₄·4 HCl (348.1) Ber. C 34.48 H 8.62 N 16.09 Cl 40.80
Gef. C 34.27 H 8.59 N 15.96 Cl 41.70*Tetrapikrat*: Schmp. 237°.

Meßmethode: Der Verbrauch von 0.02 *n* Wasserstoffperoxyd bei 0° wurde wie üblich durch Rücktitration mit 0.1 *n* KMnO₄ in schwefelsaurer Lösung bestimmt⁷⁾. Als Puffer diente 0.1 *n* Acetat^{7a)}.

Umgesetzte mMole Wasserstoffperoxyd
nach 15 Min. bei 0°, 0.02 *n* H₂O₂, Acetatpuffer

Metallion Mol/l	Mol/l Amin	mMolverbrauch H ₂ O ₂ in 1 l Reaktionslösung			A bei p _H 7
		p _H 6.0	p _H 6.5	p _H 7.0	
—	—	0.0	0.0	0.0	—
—	I 10 ⁻³	0.0	0.0	0.0	—
—	II 10 ⁻³	0.0	0.0	0.0	—
Fe 10 ⁻³	—	0.15	—	0.30	—
Cu 10 ⁻²	—	1.3	1.65	1.80	—
Co 10 ⁻²	—	0.10	0.23	0.40	—
Ni 10 ⁻²	—	—	0.15	0.20	—
Mn 10 ⁻²	—	0.05	0.08	0.10	—
Cu 10 ⁻³	I 10 ⁻³	—	0.28	0.78	4.3
Co 10 ⁻³	I 10 ⁻³	0.25	0.80	2.00	50
Mn 10 ⁻⁴	I 10 ⁻⁴	—	0.05	0.10	100
Fe 10 ⁻³	II 10 ⁻³	1.00	1.25	1.45	4.8
Co 10 ⁻³	II 10 ⁻³	0.25	0.50	0.90	22
Ni 10 ⁻³	II 10 ⁻³	0.0	0.15	0.20	10
Mn 10 ⁻⁴	II 10 ⁻⁴	0.20	0.30	0.75	750
Mn 10 ⁻⁴	II 10 ⁻³	—	—	0.75	750
Mn 10 ⁻⁴	II 5·10 ⁻³	—	—	0.95	950
Mn 10 ⁻⁵	II 10 ⁻³	—	—	0.13	1300
Mn 10 ⁻⁵	II 5·10 ⁻³	—	—	0.13	1300

⁷⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren, 2. Aufl., S. 125, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

^{7a)} Trotz der geringen Pufferkapazität bei p_H 6–7 waren wir auf Acetat angewiesen, weil es die geringste Wirkung auf die Aktivität hat.