

## MANFRED SANDER und DIETER BURMEISTER

Über die Herstellung von *m*- und *p*-*N,N'*-Dimethyl-xylylendiamin

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 9. Oktober 1961)

Durch Ausführen von Lithiumalanat-Reduktionen in einer Soxhletschen Extraktionsapparatur gelang es, die in Äthern sehr schwer löslichen *m*- und *p*-Xylylen-di-formamide sowie Isophthalsäure-bis-methylamid zu den entsprechenden symm. *N,N'*-Dimethyl-xylylen-diaminen, die auf anderem Wege nicht hergestellt werden konnten, zu reduzieren.

Die zur Darstellung von *N,N'*-Dialkyl-phenylendiaminen bewährte Hinsbergsche Tosylat-Methode<sup>1)</sup> ist zur Herstellung symm. Dialkyl-xylylendiamine ungeeignet, da die Tosylate sowohl der primären Xylylendiamine als auch der alkylierten Xylylendiamine sehr hydrolysenresistent sind und bei Anwendung drastischer Verseifungsmethoden verharzen. So konnten wir das *N,N'*-Dimethyl-*p*-xylylen-bis-benzolsulfonamid weder durch Kochen mit Eisessig/Schwefelsäure noch mit Schwefelsäure allein zum Diamin verseifen. Bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure bei 160–180° werden nur Ausbeuten unter 25% erhalten; für größere Ansätze benötigt man außerdem Autoklaven aus salzsäurebeständigem Werkstoff.

In einer amerikanischen Patentschrift<sup>2)</sup> ist die Umsetzung von *p*-Xylylendichlorid mit Ammoniak zum Xylylendiamin beschrieben. Die analoge Umsetzung mit Methylamin gelang uns jedoch nicht. Selbst bei großem Amin-Überschuß führte der Versuch zu festen, in Säuren löslichen und in organischen Lösungsmitteln unlöslichen, uneinheitlichen Produkten; wahrscheinlich Polyxylylenmethylaminen.

Die Reduktion von Isophthalsäure-bis-methylamid mit Lithiumalanat in Äther ist wegen der Schwerlöslichkeit des Amids nicht möglich. Extrahiert man jedoch das Amid laufend aus einer Soxhlet-Hülse mit Tetrahydrofuran, so entsteht *N,N'*-Dimethyl-*m*-xylylendiamin in Ausbeuten von 40 bis 50%. Diese Methode konnte jedoch nicht auf die Reduktion von Terephthalsäure-bis-methylamid übertragen werden, da sich dieses selbst bei längerer Extraktion mit siedendem Tetrahydrofuran, Dioxan oder Dibutyläther nicht löst.

Als eine für die *m*- und *p*-Verbindung geeignete Methode erwies sich die Reduktion der entsprechenden Xylylen-di-formamide mit Lithiumalanat, wenn man die Reduktion nach dem Soxhlet-Prinzip mit Tetrahydrofuran oder Dioxan durchführte. Die hierzu benötigten Xylylendiamine lassen sich am besten durch katalytische Druckhydrierung von Isophthalsäurenitril bzw. Terephthalsäurenitril herstellen<sup>3,4)</sup>, wobei

<sup>1)</sup> R. WILLSTÄTTER und A. PFANNENSTIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2248 [1905]; L. MICHAELIS, M. P. SCHUBERT und S. GRANICK, J. Amer. chem. Soc. 61, 1989 [1939].

<sup>2)</sup> DE LOS F. DE TAR und C. J. LE POME, Amer. Pat. 2.640.080 [1953]; C. 1954, 4725.

<sup>3)</sup> C. D. HEATON, Amer. Pat. 2.773.902 [1956]; C. A. 51, 7416i [1957].

<sup>4)</sup> L. CH. FREIDLIN, A. A. BALANDIN und T. A. SLADKOVA, Ber. Akad. Wiss. [UdSSR] 112, 880 [1957]; zit. nach C. 1958, 3861.

sich Tetrahydrofuran als Lösungsmittel besonders eignet. Die Konstitution der erhaltenen p-Verbindung wurde durch Überführung in p-Xylylenglykol bei Behandlung mit salpetriger Säure bewiesen. Die Schmelzpunkte des Acetyl- und Benzoyl-derivates stimmen mit den in der Literatur genannten überein.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N,N'-Dimethyl-p-xylylen-bis-benzolsulfonamid*: In eine Lösung von 17.1 g (0.1 Mol) *Benzolsulfonsäure-methylamid* in 150 ccm absol. Äthanol wurden 2.3 g (0.1 Mol) Natrium in kleinen Stücken eingetragen. Nach vollständiger Umsetzung des Natriums wurde die Reaktionslösung noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und anschließend vom überschüss. Lösungsmittel befreit. Der farblose, amorphe Rückstand wurde in trockenem Dimethylformamid aufgenommen und tropfenweise mit einer Lösung von 8.8 g (0.05 Mol) *p-Xylylendichlorid* in Dimethylformamid versetzt. Nach 8stdg. Kochen war die Umsetzung beendet (Cl-Titration 100%). Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde der Rückstand intensiv bis zur Chloridfreiheit mit Wasser gewaschen. Ausb. 16.6 g (75% d. Th.), Schmp. 203–204°:



*Terephthalsäure-bis-methylamid*: Zu 40.6 g (0.2 Mol) *Terephthalsäurechlorid* in 120 ccm Tetrahydrofuran fügte man unter kräftigem Rühren und intensiver Kühlung tropfenweise 200 ccm einer 30-proz. wäßrigen *Methylamin*-Lösung zu, wobei das Amid sofort ausfiel. Der Niederschlag wurde scharf abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator schmolz die Substanz scharf bei 308°. Ausb. 34.4 g (89.6% d. Th.).



*Isophthalsäure-bis-methylamid*: Analog aus 170 g *Isophthalsäurechlorid* und 450 ccm 30-proz. *Methylamin*-Lösung. Ausb. 111 g (83% d. Th.); Schmp. 193°. Gef. N 14.55.

*N,N'-Dimethyl-m-xylylendiamin*: In einem mit Soxhlet-Aufsatz versehenen 500-ml-Kolben legte man eine Suspension von 6.0 g (0.16 Mol) Lithiumalanat in 350 ccm absolutem Tetrahydrofuran vor und gab in die Extraktionshülse 20.5 g (0.016 Mol) *Isophthalsäure-bis-methylamid*. Nach 32 stdg. Extraktion war alles gelöst. Die bräunliche Reaktionslösung wurde unter Kühlen (Eis/Kochsalz-Gemisch) und kräftigem Rühren tropfenweise mit Wasser zersetzt. Anschließend fügte man so viel verd. Schwefelsäure zu, bis eine klare Lösung entstand. Nach Zusatz von 21 g Weinsäure wurde das Reaktionsgemisch mit Natronlauge auf pH 11–13 eingestellt und fünfmal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden vereinigt, nochmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der gelbe, ölige Rückstand i. Vak. destilliert: Sdp.<sub>9</sub> 128°; Ausb. 8.2 g (47% d. Th.).  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$  (163.3) Ber. N 17.06 Gef. N 16.95 (Titration mit  $\text{HClO}_4$ )

*Pikrat* (aus Äthanol): Schmp. 163°.

*p-Xylylendiamin*: 125 g (0.976 Mol) *Terephthalsäuredinitril* wurden in 1 l bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Tetrahydrofuran mit 10 g Raney-Nickel bei einem Anfangsdruck von 250 at Wasserstoff (Autoklav mit Glaseinsatz) geschüttelt. Innerhalb von 30 Min. wurde auf 100° erhitzt. Nach 2 bis 3 Stdn. war die Hydrierung beendet. Nach dem Erkalten wurde der Katalysator abfiltriert und zweimal mit je 25 ccm Tetrahydrofuran gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft und das verbleibende leicht gelbe Öl i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>6</sub> 125°; Ausb. 92 g (69.4% d. Th.); erstarrt im Eisschrank. Schmp. 63° (Lit.<sup>5,6)</sup>: 35°, 37°).



<sup>5)</sup> Beilsteins Handbuch, Bd. 13, S. 188.

<sup>6)</sup> I. P. LOSSEW, O. J. FEDOTOVA und M. L. KERBER, J. allg. Chem. [UdSSR] 26, 548 [1956]; zit. nach C. 1959, 3106.

*Diacetylverbindung* aus Diamin und Acetanhydrid in Pyridin. Schmp. (aus Äthanol) 128° (Lit.6); 125°).

*Dibenzoylverbindung* aus Diamin und Benzoylchlorid in Pyridin. Schmp. (aus Äthanol) 198° (Lit.4); 198°).

*p-Xylylen-di-formamid*: 53 g (0.39 Mol) *p-Xylylendiamin* und 100 ccm wasserfreie *Ameisensäure* wurden 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht; anschließend wurde die überschüss. *Ameisensäure* i. Vak. abdestilliert und der farblose Rückstand mit Wasser neutral gewaschen, scharf abgepreßt und aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 201°; Ausb. 55 g (73% d. Th.).

*m-Xylylen-di-formamid*: Analog aus 27.2 g *m-Xylylendiamin*. Ausb. 35.5 g (92% d. Th.); Schmp. (aus Äthanol) 128°.

*N,N'-Dimethyl-p-xylylendiamin*: In einer Soxhlet-Apparatur wurde eine Suspension von 25 g (0.66 Mol) Lithiumalanat in 1.3 l absol. Dioxan vorgelegt. In der Extraktionshülse befanden sich 48 g (0.25 Mol) *p-Xylylen-di-formamid*. Nach 22stdg. Sieden war das Diamid gelöst. Die mit Eis/Kochsalz-Gemisch gekühlte Reaktionslösung wurde tropfenweise mit Wasser zersetzt, dann wurde soviel verd. Schwefelsäure zugefügt, bis eine klare Lösung entstand. Nach Zugabe von 20 g Weinsäure brachte man die Lösung auf pH 11–12 und schüttelte mehrfach mit Chloroform aus. Die Auszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend i. Vak. eingengt. Den öligen Rückstand destillierte man fraktioniert: Sdp.<sub>15</sub> 141°; Ausb. 20.5 g (50% d. Th.).

$C_{18}H_{16}N_2$  (164.3) Ber. N 17.06 Gef. N 16.63 (Titration mit  $HClO_4$ )

*Pikrat*: Schmp. 216° (aus Äthanol).

*Nitrosamin*: Schmp. 106° (aus Äthanol).

*N,N'-Dimethyl-m-xylylendiamin*: Analog aus 19.2 g *m-Xylylen-di-formamid* und 12 g Lithiumalanat in 350 ccm Tetrahydrofuran. Ausb. 13.2 g (81% d. Th.); Sdp.<sub>2</sub> 100–102°.

Das daraus hergestellte Pikrat zeigte keine Schmelzpunktsdepression mit dem Pikrat des aus Isophthalsäure-bis-methylamid gewonnenen Diamins.