

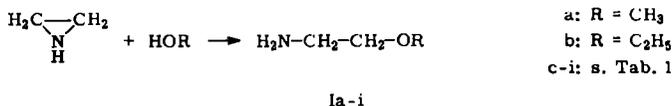
ULRICH HARDER ¹⁾, EMANUEL PFEIL
und KARL-FRIEDRICH ZENNER ²⁾

Über die Einwirkung von Alkoholen auf Äthylenimine (Aziridine). Synthese von β -Amino-äthern

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn
(Eingegangen am 18. Juni 1963)

Äthylenimine (Aziridine) lagern unter Mitwirkung starker Säuren Alkohole an.
Zahlreiche β -Amino-äther wurden auf diese Weise dargestellt.

Obwohl die nucleophile Ringöffnung durch Alkohole bei Äthylenoxyden und -sulfiden in der Literatur ausführlich behandelt wird, finden sich nur wenige Angaben über die analoge Umsetzung der Äthylenimine.



D. S. TARBELL und D. K. FUKUSHIMA³⁾ sowie L. B. CLAPP und Mitarbb.⁴⁾ beschreiben die Einwirkung von Alkoholen auf Äthylenimmoniumpikrate. N. J. LEONARD und K. JANN⁵⁾ berichten über Ringöffnungen bei komplizierten Derivaten des Äthylenimins.

UMSETZUNG DES ÄTHYLENIMINS

Wir versuchten zunächst, Äthylenimin in schwefelsaurer Lösung mit Alkoholen umzusetzen (Schwefelsäure-Methode). Dabei erzielten wir bereits durchaus brauchbare Ausbeuten an β -Amino-äthern, die bei Einsatz überschüssiger Schwefelsäure bis auf 70% d. Th. anstiegen. Da die Schwefelsäure jedoch das Äthylenimin nicht vollständig in das Ammoniumsalz zu überführen vermag, läßt sich dabei die störende Polymerisation des Äthylenimins nicht vermeiden.

Günstiger verhalten sich die Additionsverbindungen von BF₃ an Alkohole (Borfluorid-Methode), deren Dissoziationskonstanten mit denen der Perchlorsäure verglichen werden können. Tropft man langsam unter gutem Umrühren Äthylenimin in eine Lösung von BF₃ in überschüssigem Alkohol, so bleibt der Ansatz völlig klar. Beim Erhitzen findet praktisch vollständige Umsetzung zum β -Amino-äther statt, der sich in über 80-proz. Ausbeute isolieren läßt und gaschromatographisch völlig rein ist. Als Nebenprodukte beobachtet man bei sorgfältigem Arbeiten lediglich in sehr geringem Umfange die Bildung niederer Polymerer des Äthylenimins. Nach diesem Verfahren wurden die aliphatischen Alkohole bis zu C₅ sowie Cyclohexanol umgesetzt. tert.-Butanol und β -Phenyl-äthylalkohol lieferten keine befriedigenden Ergebnisse.

¹⁾ Diplomarb. U. HARDER, Univ. Marburg 1962.

²⁾ Dissertat. K.-F. ZENNER, Univ. Marburg 1961.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **68**, 2493 [1946].

⁴⁾ L. B. CLAPP und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **77**, 5116 [1955].

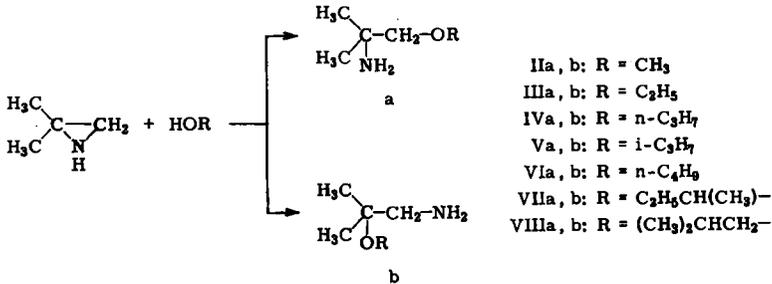
⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **82**, 6418 [1960]; **84**, 4806 [1962].

In diesen Fällen erweist es sich als günstig, nicht vom Äthylenimin, sondern vom reinen Äthylenimmonium-fluoroborat auszugehen (Fluoroborat-Methode). Diese Verbindung entsteht glatt bei der Einwirkung von Äthylenimin auf ätherische Borfluorwasserstoffsäure in Methylenchlorid. Sie ist in reinem Zustand haltbar. Kocht man Aziridinium-fluoroborat mit überschüssigem Alkohol, so erhält man Aminoäther auch in den Fällen, bei denen die BF_3 -Methode versagt.

So wurden β -Phenyl-äthylalkohol, Benzylalkohol, tert.-Butanol und Phenol mit Ausbeuten von 47–65% d. Th. zu den entsprechenden β -Amino-äthern umgesetzt. α -Phenyl-propyl-, α -Phenyl-äthylalkohol und Glykol zeigten im Papierchromatogramm Bildung kleiner Mengen von Aminoäthern, die sich jedoch nur in unreiner Form fassen ließen. Als störende Nebenreaktion tritt dabei Polymerisation des Aziridins ein.

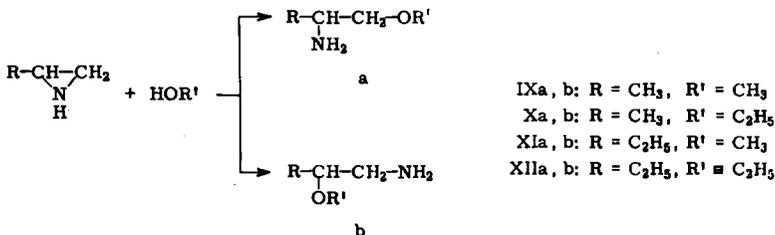
UMSETZUNGEN SUBSTITUIERTER ÄTHYLENIMINE

Die Umsetzung substituierter Äthylenimine führt zu zwei verschiedenen Reaktionsprodukten:



L. B. CLAPP glaubte gefunden zu haben, daß Pikrate des 2,2-Dimethyl-äthylenimins bei der Ringöffnung ausschließlich an der Seite des substituierten Kohlenstoffatoms geöffnet werden (mit Methanol zu II b). Bei der Einwirkung von Borfluorid in einem Alkohol erhielten wir stets Gemische beider möglicher Isomeren etwa im Verhältnis 1:1. Bei der Nacharbeitung der Clappschen Angaben lieferten auch die Pikrate des 2,2-Dimethyl-äthylenimins das gleiche Isomerenverhältnis. Mittels einer gut wirksamen Destillationskolonne ließ sich die Mischung der β -Amino-äther trennen, womit die Sicherung der Ergebnisse durch Vergleich mit bekannten Substanzen möglich wurde. Nachträglich läßt sich aus den nur unvollständigen Angaben von L. B. CLAPP schließen, daß seine Präparate vermutlich nicht einheitlich gewesen sind.

Auch 2-Methyl- und 2-Äthyl-äthylenimin liefern jeweils zwei isomere β -Amino-äther:



Im Falle des 2-Äthyl-äthylenimins machen die Isomeren XIb und XIIb, die nach L. B. CLAPP ausschließlich entstehen sollen, nur etwa 20% der Gesamtausbeute aus. Auch hier haben wir die Struktur eines der Reaktionsprodukte (XIa) durch eine unabhängige Synthese sichergestellt.

EINFLUSS DER TEMPERATUR

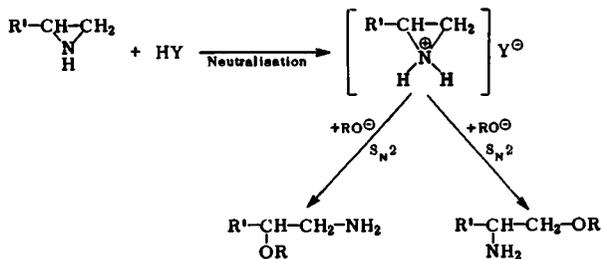
Nach der Borfluorid-Methode entstehen bei der Umsetzung von n-Propanol mit 2.2-Dimethyl-äthylenimin bei 40° die beiden Reaktionsprodukte IVa und IVb etwa zu gleichen Teilen, bei 100° im Verhältnis 40 : 60.

Das Pikrat des 2.2-Dimethyl-äthylenimins liefert jedoch abweichend bei erhöhter Temperatur etwas mehr IVa.

Methanol setzt sich schon bei Raumtemperatur mit Aziridin (Fluorborat-Methode) um. tert.-Butanol beginnt dagegen erst bei 70° zu reagieren.

REAKTIONSSCHEMA

Mit großer Wahrscheinlichkeit setzt die Ringspaltung eine Protonierung des Ringstickstoffatoms voraus. Unter dem Einfluß der positiven Ladung wird auch die angeschlossene C-N-Bindung so weit polarisiert, daß der nucleophile Angriff eines Alkoholations zur Spaltung führen kann:



Diese Vorstellung trifft wohl in groben Zügen das Wesentliche der Umsetzung. Daß feinere Einflüsse, besonders des Lösungsmittels, des angreifenden Alkohols und der Temperatur das ursprüngliche Bild stark verwischen, zeigt die Tatsache, daß bei der Aufspaltung der substituierten Äthylenimine keinesfalls die Reaktion nach der Seite des stabileren Carbeniumkations bevorzugt verläuft. Man sollte erwarten, daß die höhere Stabilität des Carbeniumzustandes am stärker substituierten Kohlenstoffatom das nucleophile Agens überwiegend nach dieser Seite lenken würde. Aber schon S. GABRIEL⁶⁾ und nach ihm eine Reihe anderer Beobachter fanden, daß entgegen der Erwartung auch bei anderen Aufspaltungen des Äthylenimin-Ringes zumeist das Produkt gebildet wird, bei dem der nucleophile Angriff auf das primäre Kohlenstoffatom erfolgt ist. Wir sind dabei, diese interessante Abweichung näher zu untersuchen.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für eine finanzielle Beihilfe, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für Sachbeihilfen, sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, den FARBERWERKEN HOECHST und den CHEMISCHEN WERKEN HÜLS für die Überlassung von Chemikalien.

⁶⁾ S. GABRIEL und H. OHLE, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 804 [1917].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Siedepunkte beziehen sich auf gas-, bzw. papierchromatographisch reine Fraktionen.

Die Elementaranalysen führte Dr. A. SCHÖLLER, Kronach-Ofr., aus. Zu gaschromatographischen Untersuchungen stand das Gerät GC-2 der Firma BECKMAN zur Verfügung. Analytisch gearbeitet wurde mit der Silikon 550-Säule (Länge 183 cm, \varnothing 6 mm) der gleichen Firma und mit einer Säule (Länge 2 m, \varnothing 6 mm), die als Füllkörper Armeen SD auf „firebrick“, 42 bis 60 mesh, enthielt; für präparative Zwecke verwendeten wir eine Säule mit 600 ccm Silikon 550 auf „firebrick“, 42–60 mesh, bzw. 600 ccm Armeen SD-Füllkörper wie oben.

Die Papierchromatographie wurde zur Untersuchung der Zusammensetzung von Reaktionsprodukten und zur Verfolgung von Reaktionsgeschwindigkeiten eingesetzt. Als Fließmittel bewährte sich Äthanol/Butanol/Eisessig/Wasser (3 : 3 : 1 : 1). Es wurde aufsteigend auf der Papiersorte 202 der Firma J. C. Binzer/Hatzfeld (Eder)* gearbeitet.

Durch Besprühen mit gesätt. äthanol. *p*-Toluchinon-Lösung oder Erhitzen der Chromatogramme mit *p*-Benzochinon im geschlossenen Gefäß wurden die Aminflecken sichtbar gemacht. Prim. Amine lieferten karminrote Flecken, die mit der Zeit braun wurden, sek. Amine färbten sich rotviolett und behielten diese Farbe bei; Aziridin und -derivate erschienen ziegelrot, sie zeigten im UV-Licht orangerote Fluoreszenz. Tert. Amine ergaben unter gleichen Bedingungen höchstens ganz schwache Rosafärbungen, die jedoch bei Bestrahlung mit UV-Licht intensiv grünlichweiß leuchteten. Die Empfindlichkeit des papierchromatographischen Nachweises von Aminen übertraf die aller anderen Reinheitskriterien, auch die der Gaschromatographie.

Aus dem unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd aufbewahrten Äthylenimin wurden zu den Versuchen jeweils 50 bzw. 25 ccm abpipettiert, die einer ausgewogenen Menge von 42.30 bzw. 21.15 g (0.985 bzw. 0.490 Mol) entsprechen. Substituierte Äthylenimine wurden eingewogen, oder bei bekannter Dichte einpipettiert. Wenn die gaschromatographische Untersuchung gezeigt hatte, daß die Reaktionsprodukte einheitlich waren, bestimmten wir die Gesamtausbeute an Aminoäthern im Anschluß an die Destillation durch Titration eines aliquoten Teiles mit Perchlorsäure in Eisessig.

Darstellung von β -Amino-äthern nach der Schwefelsäure-Methode

β -Methoxy-äthylamin (1a): 25 ccm Äthylenimin wurden unter Rühren in eine Mischung von 1300 ccm absol. *Methanol* und 49 g (0.5 Mol) 100-proz. Schwefelsäure eingetropft, was $2\frac{1}{2}$ Std. in Anspruch nahm. Während des Eintropfens wurde die Temperatur im Kolben auf -6 bis 0° gehalten und die Lösung, die einzelne farblose Flocken Polymeres enthielt, anschließend langsam im Wasserbad erwärmt. Bei 68° trat leichtes Sieden ein, welches sich verstärkte, ohne daß das Bad weiter geheizt wurde. Nach 4stdg. Rückflußkochen und anschließendem Abziehen des *Methanol*s auf dem siedenden Wasserbad, zuletzt i. Vak., wurde das zurückbleibende gelbliche Öl unter Kühlen mit wäbr. Kalilauge geschüttelt, wobei Erwärmung und intensiver Amingeruch auftraten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Äthers über eine Kolonne ergab die Destillation des Rückstandes (21.9 g) 20.5 g einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit mit typischem Amingeruch. Diese bestand laut Gaschromatogramm aus *1a*, *Methanol*, Äther und ca. 5% einer höher siedenden Komponente. Nach diesem Ergebnis und dem der Perchlorsäuretitration enthielt sie 19.5 g *1a* (52% d. Th.).

Analog ergab die Umsetzung mit absol. Äthanol 70% d. Th. *1b*.

*) Wir danken der Firma J. C. BINZER für die freundliche Überlassung von Papieren.

Darstellung von Aminoäthern nach der Borfluorid-Methode

Die *Alkoxy-trifluoroborsäuren* stellten wir durch Einleiten von BF_3 in den jeweiligen absol. *Alkohol* unter Rühren und guter Kühlung mit Eis/Kochsalz her. Wenn die entstehende Wärme gut abgeführt und das BF_3 nicht zu heftig eingeleitet wurde, waren die Lösungen farblos bis hellgelb. Sie hielten sich im Kühlschrank sehr lange. Den Gehalt an Säure ermittelten wir durch Titration mit Natriummethylat in absol. Methanol gegen Methylorange als Indikator.

β-Methoxy-äthylamin (Ia): Nachdem 1300 ccm absol. *Methanol* in einem Guß mit der Lösung von etwas mehr als 1 Mol Bortrifluorid in Methanol versetzt worden waren, wurden nach Kühlen auf -5° innerhalb von 2 Stdn. 50 ccm *Äthylenimin* (0.49 Mol) unter intensivem Rühren eingetropt. (Gegen Ende der Reaktion erschienen bei zu raschem Eintropfen Polymere an der Eintropfstelle.) Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch langsam im Wasserbad hochgeheizt und anschließend 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Anteile, zuletzt i. Vak., hinterblieb ein braunes Öl. Aus diesem setzten wir durch allmähliche Zugabe von festem Kaliumhydroxid (2–3 facher Überschuß) den *Aminoäther* in Freiheit, wobei es am günstigsten war, ca. $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge an Alkali zuzusetzen, kurz mit freier Flamme zu erwärmen und dann nach und nach den Rest Kaliumhydroxid einzutragen. Zum Schluß blieb der Kolbeninhalt im Luftbad ca. $\frac{1}{2}$ Stde. bei leichtem Sieden. Anschließend wurde, ohne die Heizung zu verändern, der Aminoäther im allmählich zunehmenden Vak. abdestilliert. Nachdem beigemengtes Wasser im Destillat durch Schütteln mit festem Kaliumhydroxid abgetrennt worden war, lieferte die nachfolgende zweite Destillation 68.2 g *Ia*, Ausb. 91%; Sdp.₇₄₆ 91° , n_D^{25} 1.4036 (Lit.: Sdp.₇₅₆ $95^{(4)}$; $92-96^{(7)}$).

Das *Pikrolonat* bildete lange, gelbe Nadeln, aus Äthanol oder Äthanol/Wasser Schmp. 213.0 bis 217.5° .

$C_3H_9NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (493.5) Ber. C 37.74 H 4.44 N 17.60 Gef. C 37.55 H 4.29 N 17.65

Analog *Ia* wurden die Verbindungen *Ib* bis *Ii* dargestellt (Tab. 1 und 2).

Tab. 1. Dargestellte Verbindungen $RO-CH_2-CH_2-NH_2$ (*Ib*–*Ii*) nach der Borfluorid-Methode

Verbindung	R	Sdp./Torr	n_D^{25}	Ausb. %	Bemerkungen
<i>Ib</i>	C_2H_5	108°/749	1.4072	87	Lit. ⁸⁾ : Sdp. $108^\circ/758$, n_D^{25} 1.4070
<i>Ic</i>	$n-C_3H_7$	129°/747	1.4126	92	Lit.: Sdp. $125-126^\circ/750$ ⁸⁾ , 131° ⁹⁾
<i>Id</i>	$i-C_3H_7$	120°/747	1.4077	80	Lit. ¹⁰⁾ : Sdp. $116-119^\circ$
<i>Ie</i>	$n-C_4H_9$	152°/750	1.4197	75	Lit. ¹⁰⁾ : Sdp. $148-150^\circ/735$
<i>If</i>	$C_2H_5CH(CH_3)-$	142°/756	1.4146	85	
<i>Ig</i>	$(CH_3)_2CHCH_2-$	141°/749	1.4130	73	
<i>Ih</i>	$n-C_5H_{11}$	172°/749	1.4230	85	
<i>Ii</i>	Cyclohexyl-	204°/751	1.4600	75	Cyclohexanol wurde mit Petroläther ($60-70^\circ$) 1:1 verdünnt.

Bei höheren Alkoholen schied sich bei Neutralisation der komplexen Säure mit Äthylenimin vielfach das Äthylenimmonium-alkoxy-fluoroborat kristallin ab. Während Methanol, Äthanol und Isopropylalkohol 3–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurden, erhitzen wir Ansätze mit höheren Alkoholen die gleiche Zeit unter Rühren im siedenden Wasserbad.

Nach Destillation über Ca oder Na erhielten wir gaschromatographisch reine Aminoäther.

7) W. TRAUBE und E. PEISER, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 3130 [1920].

8) H. M. WOODBURN und E. L. GRAMINSKI, J. org. Chemistry **23**, 819 [1958].

9) C. GROT, Diplomarb., Univ. Marburg 1958.

10) W. R. BOON, J. chem. Soc. [London] **1947**, 307.

Tab. 2. Derivate der Verbindungen Ib—Ii

Verbin- dung	Pikrolonat (X)	Pikrat (Y)	Summenformel	C	H	N	Lit.-Schmp.
Ib	Lange gelbe Nadeln (Äthanol) Schmp. 202,5—204,5°	Gelbe Blättchen (Wasser/Äthanol) Schmp. 122,5—130,5°	$Y C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (318.3)	Ber. 37,74 Gef. 37,55	4,44 4,29	17,60 17,56	X 204° ⁷⁾ Y 121—124° ⁴⁾
Ic	Gelbe Nadeln (Äthanol) Schmp. 186,0—187,0°	Gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 100,5—101,5°	$Y C_5H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (334.3)	Ber. 39,76 Gef. 40,06	4,85 4,81	16,86 16,67	X 188° ⁷⁾
Id	Gelbe Nadeln (Äthanol) Schmp. 198,5—200,0°	Gelbe Blättchen (Wasser/Äthanol) Schmp. 135,0—136,0°	$Y C_5H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (334.3)	Ber. 39,76 Gef. 39,91	4,85 4,92	16,86 16,49	X 201—202° ¹⁰⁾
Ie	Feine gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 167,0—174,0°		$X C_6H_{15}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (381.4)	Ber. 50,39 Gef. 50,77	6,08 5,95	18,37 18,58	X 172° ¹⁰⁾
If		Gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 132,5°	$Y C_6H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (346.3)	Ber. 41,62 Gef. 41,86	5,24 5,24	16,18 16,12	
Ig	Gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 187,5—190,5°		$X C_6H_{15}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (381.4)	Ber. 50,39 Gef. 50,97	6,08 6,10	18,37 18,46	
Ih	Lange gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 146,0—147,5°		$X C_7H_{17}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (395.4)	Ber. 51,63 Gef. 51,51	6,37 6,18	17,71 17,66	
Ii	Lange gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 198,0—199,0°		$X C_8H_{17}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (407.4)	Ber. 53,06 Gef. 53,68	6,18 6,13	17,91 17,51	

β -Methoxy- α,α -dimethyl-äthylamin (IIa) und β -Methoxy- β -methyl-propylamin (IIb): 93 ccm (71 g, 1.0 Mol) 2,2-Dimethyl-äthylenimin wurden analog zu Ia mit 1500 ccm Methanol und 1 Mol Borfluorid in Methanol umgesetzt. Wir erhielten 93.4 g eines Gemisches von IIa und IIb. Nach der Pikrat-Methode von L. B. CLAPP konnte das gleiche Isomerengemisch hergestellt werden.

Die präparative Trennung dieses und der weiteren Isomerengemische erfolgte durch einmalige fraktionierte Destillation über eine 50 cm lange, kontinuierlich heizbare, mit V4A-Drahtwendeln gefüllte Kolonne von 1 cm Innendurchmesser in einem Strom von reinstem Stickstoff. Zwischen dem oberen Kolonnenende und einem kleinen absteigenden Kühler befand sich eine 12 cm lange, als Rückflußkühler ausgebildete Strecke (Dephlegmator), deren Temperatur mittels eines Öl-Umlaufthermostaten sehr genau einstellbar war. Wenn das völlig reine Isomerengemisch beispielsweise ein Siedeintervall von 110–120° zeigte, wurde beim Destillieren des ersten Drittels eine Dephlegmatortemperatur von ca. 107° vorgegeben und bis Ende des zweiten Drittels auf ca. 117° gesteigert. Ohne diese Vorrichtung waren auch bei sorgfältiger Destillation über die gleiche Kolonne bestenfalls 1–2 ccm der gaschromatographisch reinen Isomeren zu gewinnen. Wegen der langsamen mittels Relais weitgehend automatisierten Trennoperation (50 ccm an einem Arbeitstag) konnte kein Siedepunkt abgelesen werden. Die einzelnen Fraktionen von ca. 5 ccm wurden gaschromatographisch auf Reinheit geprüft und die sauberen Anteile mit einer normalen Halbmikroapparatur destilliert. Wir erhielten auf diese Weise ausreichende Mengen an reinen Substanzen IIa und IIb.

IIa: Sdp.₇₄₄ 101°, n_D^{25} 1.4045. Das Pikrolonat kristallisiert in gelben Nadeln aus Wasser/Äthanol, Schmp. 224.5–230.0°. Das Pikrolonat des aus Methyljodid und Natrium-2-amino-2-methyl-propylat in Benzol hergestellten Aminoäthers IIa gab mit dem vorstehenden Salz einen Misch-Schmp. von 224.5–229.5°.

IIb: Sdp.₇₅₂ 124°, n_D^{25} 1.4187 (Lit.¹¹⁾: Sdp.₇₅₃ 121°. Das Pikrolonat bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 219.0–221.0° (aus Wasser/Äthanol).

Analog zu II stellten wir III–XIIa und b her (Tabb. 3 und 4).

Darstellung von β -Amino-äthern nach der Fluoroborat-Methode

Äthylenimmonium-tetrafluoroborat

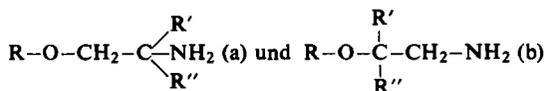
1. Fluoroborsäure in Äther: 1120 g (8.1 Mol) destilliertes Borfluorid-ätherat (Sdp.₇₄₅ 119 bis 123°) wurden in einer Polyäthylenflasche mit Eis/Kochsalz gekühlt. Hierzu gab man unter Schütteln aus einer Bombe 153 g (7.65 Mol) flüssigen Fluorwasserstoff. Es resultierte eine gelbliche Lösung, die 6.66n an HBF₄ war (Titration mit 1n NaOH).

2. Äthylenimmonium-fluoroborat: Zur Umsetzung verwendeten wir eine Glasapparatur, die mit einem wirksamen Rührer, Tropftrichter und Trockenrohr versehen war. Eine am Boden eingeschmolzene grobe Glasfritte ermöglichte es, das Lösungsmittel ohne Öffnen der Apparatur abzusaugen. Das Frittengefäß wurde mit 180 ccm absol. Methylenchlorid (gereinigt mit bas. Al₂O₃, Akt. I, Fa. Woelm) gefüllt und das Lösungsmittel unter Rühren auf –75° abgekühlt. Anschließend gaben wir 50 ccm (0.33 Mol) HBF₄ in Äther zu. Kurzes Rühren bewirkte vollständige Lösung. Jetzt wurde mit einer Anfangsgeschwindigkeit von ca. 10 Tropfen/Min. 15 ccm Äthylenimin zugetropft (0.29 Mol), wozu ein ganz geringer Stickstoffüberdruck notwendig war. Nachdem das gesamte Amin zugegeben worden war (gegen Ende mußte man die Zugabe verlangsamen, andernfalls polymerisierte ein Teil der Base), wurde noch 1/2 Stde. gerührt und dann, ohne Entfernen des Kühlbades, das Lösungsmittel abgesaugt. Anschließend

¹¹⁾ D. S. TARBELL und P. NOBLE, J. Amer. chem. Soc. 72, 2657 [1950].

ließen wir das Salz langsam auf Raumtemperatur kommen, während weiter Reinstickstoff oder gut getrocknete Luft hindurchgesaugt wurde. Es resultierten ca. 31 g (ca. 80 %) einer farblosen kristallinen, stark hygroskopischen Substanz. Gut getrocknetes Fluorborat schmolz bei 166 bis 169°.

Tab. 3. Dargestellte Verbindungen des Typs



R	R'	R''	Sdp./Torr	n_D^{25}	Ausb. %	Bemerkungen
III C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	a 118°/741 b 134°/741	1.4036 1.4183	93	IIIa Lit. ¹²⁾ : Sdp. 132 bis 133°/755
IV n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	a 138°/740 b 153°/741	1.4102 1.4199		
V i-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	a 130°/746 b 145°/746	1.4035 1.4169	82	
VI n-C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	a 163°/738 b 176°/738	1.4141 1.4236	95	
VII C ₂ H ₅ CH(CH ₃)-	CH ₃	CH ₃	a 154°/752 b 168°/752	1.4124 1.4235	78	
VIII (CH ₃) ₂ CHCH ₂ -	CH ₃	CH ₃	a 154°/750 b 167°/750	1.4090 1.4197	75	
IX CH ₃	CH ₃	H	a 97°/753 b >97°	1.4031 1.4100	88	IXb wurde nur in kleiner Menge durch präp. Gaschromatographie gewonnen.
X C ₂ H ₅	CH ₃	H	a b 114–117°		86	Gaschromatographisch präp.
XI CH ₃	C ₂ H ₅	H	a 122°/751 b —	1.4118 1.4118	91	konnte an 600 ccm Armeen SD für X und XII das Vorliegen zweier Verbindungen bewiesen werden. Die Isolierung von Reinstoffen gelang nicht.
XII C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	a b 137–140°		95	

Während einwandfreie Chargen gut vom Lösungsmittel getrennt werden konnten und im Vakuumexsikkator oder in Ampullen eingeschmolzen mehrere Monate lang fast unverändert aufbewahrt werden konnten, waren Chargen, die bereits Polymeres enthielten, schlecht zu trocknen, sie färbten sich nach einigen Stunden gelblich, dann bräunlich und wurden glasig. Das Papierchromatogramm zeigte jedoch, daß dieses Salz (nach einigen Tagen) nur geringe Mengen Polymeres enthielt.

Die Ausbeutebestimmung bei Ansätzen, bei denen das Lösungsmittel nicht vollständig entfernt wurde, erfolgte durch Trocknen einer abgewogenen Menge Salz i. Vak. (ca. 1/2 Stde. bei 70°) und erneute Wägung.

12) K. A. OGLIBIN, Zhur. Obschei Khim. **22**, 2121 [1952]; C. A. **48**, 1945 [1954].

Tab. 4. Pikrolonate (X) und Pikrate (Y) der Verbindungen III—IX, XI

	Eigenschaften	Summenformel	C	H	N
III a	X: Gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 184.5—185.5°*)	$C_6H_{15}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (380.4)	Ber. 50.39 a Gef. 50.44	6.08 6.06	18.37 18.19
III b	X: Lange gelbe Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 213.0—215.0°		b Gef. 50.56	6.02	18.75
IV a	X: Feine Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 177.0—178.0°	$C_7H_{17}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$ (395.4)	Ber. 51.64 a Gef. 51.63	6.37 6.33	17.71 17.26
IV b	X: Gelbe Blättchen (Wasser/Äthanol) Schmp. 193.5—196.5°		b Gef. 51.83	6.50	17.31
V b	Y: Feine Nadeln (Wasser/Äthanol) Schmp. 197.0—199.0°	$C_7H_{17}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (360.3)	Ber. 43.34 Gef. 43.51	5.60 5.69	15.55 15.47
VI b	Y: Lange gelbe Nadeln (Äthanol/Wasser) Schmp. 133.0—134.5°	$C_{13}H_{23}N_3O_5$ **) (301.3)	Ber. 52.16 Gef. 51.73	7.07 7.03	14.04 13.93
		$C_8H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (374.4)	Ber. 44.92 Gef. 45.00	5.92 5.96	14.97 14.99
VII a	Y: Würfel (Äthanol/Wasser) Schmp. 115.0—116.0°	$C_8H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (374.4)	Ber. 44.92 a Gef. 45.08	5.92 6.10	14.97 14.89
VII b	Y: Blättrige Nadeln (Äthanol/Wasser) Schmp. 145.0—147.0°		b Gef. 44.94	5.83	15.16
VIII a	Y: Grobe Nadeln (Äthanol/Wasser) Schmp. 106.0—107.0°	$C_8H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (374.4)	Ber. 44.92 a Gef. 44.80	5.92 5.94	14.97 15.03
VIII b	Y: Lange feine Nadeln (Äthanol/Wasser) Schmp. 159.0—163.0°		b Gef. 45.11	6.07	14.88
IX a	Y: Grobe gelbe Brocken (Äthanol/Wasser) Schmp. 161.5—162.5°	$C_4H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (318.3)	Ber. 37.74 a Gef. 37.59	4.44 4.46	17.60 17.48
IX b	Y: Grobe gelbe Brocken (Äthanol/Wasser) Schmp. 144.5—145.5°		b Gef. 37.76	4.37	17.61
XI a	Y: Gelbe Stäbchen (Äthanol/Wasser) Schmp. 153.0—154.0°***)	$C_5H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (332.3)	Ber. 39.76 a Gef. 40.01	4.85 4.91	16.86 16.99
XI b	Y: Gelbe Brocken (Äthanol/Wasser) Schmp. 125.0—127.0°		b Gef. 40.10	4.85	16.88

*) Misch-Schmp. mit Pikrolonat der aus Äthyljodid und Natrium-2-amino-2-methyl-propylat in Benzol hergestellten Vergleichssubstanz 184.5—185.5°.

**) Imidazoldicarbonsaures Salz, Subl. 290—295°.

***) Identisch mit Pikrat aus Vergleichspräparat nach $C_2H_5-CH-\underset{\text{NH}_2}{CH_2}-ONa + CH_3J$

Bei der Darstellung des Salzes mußte unbedingt ein genügend großer Säureüberschuß verwendet werden. Waren beim Trocknen des Salzes noch lokale Konzentrationen an Äthylimin vorhanden, so startete die Polymerisation die recht heftige Zersetzung des Salzes.

β -[*tert.*-Butyloxy]-äthylamin: In 132.5 g (1.82 Mol) geschmolzenes *tert.*-Butanol wurde unter starkem Rühren im Stickstoffstrom das aus 15 ccm (0.29 Mol) Äthylenimin und 60 ccm (0.40 Mol) Fluoroborsäure dargestellte Salz eingetragen und innerhalb von 2 $\frac{1}{2}$ Std. auf 80° erhitzt. Nach 7stdg. Rückflußkochen und Abziehen des überschüss. Butanols i. Vak. hinterblieb das β -[*tert.*-Butyloxy]-äthylammonium-fluoroborat in großen, farblosen, nicht hygroskopischen Kristallen. Das Salz wurde in Wasser gelöst, auf 100° erhitzt und mit überschüss. Kaliumhydroxid zersetzt. Anschließende Extraktion mit Benzol und fraktionierte Destillation lieferten 16.4 g (47.5%, bez. auf eingesetztes Äthylenimin) farblosen *Aminoäther* vom Sdp.₇₄₅ 133 bis 136°, n_D^{20} 1.4130 (Lit.¹³): Sdp.₆₄ 64°, n_D^{25} 1.4128).

Das *Pikrat* bildet schöne Rhomboeder (aus Äthanol/Wasser), Schmp. 181.0—182.0° (sehr starke Zers.).

$C_6H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (346.3) Ber. C 41.63 H 5.24 N 16.18 Gef. C 41.76 H 5.45 N 15.72

β -Benzylloxy-äthylamin: Das Salz aus 10 ccm (0.196 Mol) Äthylenimin und 35 ccm (0.233 Mol) Fluoroborsäure wurde unter Rühren in 150 g (1.39 Mol) Benzylalkohol eingetragen. Nach 8stdg. Erhitzen auf 90° war die Umsetzung, wie das Papierchromatogramm zeigte, beendet. Extraktion mit Benzol, Zersetzung des Rückstandes mit KOH wie oben, erneute Benzol-Extraktion und anschließende Fraktionierung ergaben 15.1 g (51.0% d. Th.) β -Benzylloxy-äthylamin vom Sdp.₄ 96—100° bzw. Sdp.₇ 110—112°, n_D^{21} 1.5284 (Lit.¹⁴): Siedebereich 85—125°/1 Torr).

Das *Pikrat* kristallisierte in glänzenden Blättchen, aus Äthanol/Wasser Schmp. 115.0°.

$C_9H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (380.3) Ber. C 47.37 H 4.24 N 14.74 Gef. C 47.55 H 4.13 N 14.92

β -[β -Phenyl-äthoxy]-äthylamin: 30.3 g (0.226 Mol) lösungsmittelfreies Äthylenimmonium-fluoroborat wurden mit 180 g (1.80 Mol) β -Phenyl-äthylalkohol versetzt. Nach 8stdg. Erhitzen auf 150° erfolgte Extraktion mit Äther, Zersetzung des Rückstandes mit Kaliumhydroxid, Extraktion mit Benzol und fraktionierte Destillation. Ausb. 20.1 g (54.5%) gelblicher, brenz-artig riechender *Aminoäther*, Sdp.₁₇ 135—136°.

Das *Pikrat*, grobe gelbe Nadeln aus Äthanol und wenig Wasser, schmolz bei 144.0—145.0°.

$C_{10}H_{15}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (394.4) Ber. C 48.73 H 4.61 N 14.22 Gef. C 48.90 H 4.69 N 14.38

β -Phenoxy-äthylamin: 55.3 g (0.59 Mol) Phenol wurden geschmolzen und in die Schmelze bei 50° 30.8 g (0.235 Mol) Äthylenimmonium-fluoroborat eingetragen. Nach 18stdg. Erhitzen zeigte das Chromatogramm vollständige Umsetzung an, die bräunliche Lösung enthielt 6.0 g rotbraunes, körniges Polymerisat. Weitere Aufarbeitung wie vorstehend lieferte β -Phenoxy-äthylamin, Sdp.₁₈ 127.5—129.0°, n_D 1.5162 (Lit.¹⁵): Sdp.₁₉ 124—144°, Ausb. 46.5%.

Das *Pikrat* kristallisierte in Rhomboedern vom Schmp. 170—171° (Lit.¹⁶): 167—168° aus Äthanol.

$C_8H_{11}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ (366.3) Ber. C 45.90 H 3.86 N 15.30 Gef. C 45.92 H 3.73 N 14.99

¹³) E. I. DU PONT DE NEMOURS & Co. (W. F. GRESHAM), Amer. Pat. 2425615, C. A. 41, 7409f [1947].

¹⁴) L. C. LAPPAS und G. C. JENKINS, J. Amer. pharmac. Assoc. 41, 257 [1952].

¹⁵) G. I. BRAZ, Doklady Akad. Nauk. SSSR 87, 589 [1952], C. A. 48, 113d [1954].

¹⁶) A. UFFER und E. SCHLITTLER, Helv. chim. Acta 31, 1397 [1948].