

Hans Bock und Karl-Ludwig Kompa¹⁾

N-Halogen-amine, V^{2,3)}

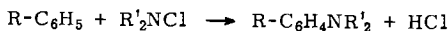
Verfahren A zur Kern-Dialkylaminierung mit *N*-Chlor-dialkylaminen:

Thermische Umsetzung in konzentrierter Schwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

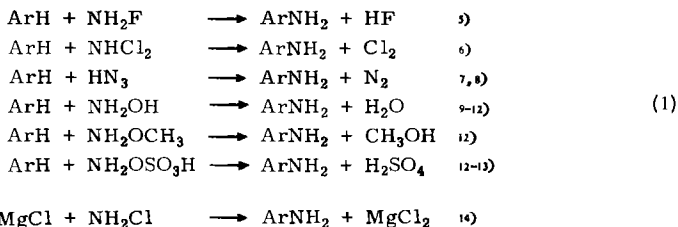
(Eingegangen am 10. September 1965)

Die einstufige Kern-Dialkylaminierung durch *N*-Chlor-dialkylamine



gelingt nach drei Verfahren (A, B, C), von denen die thermische Umsetzung in konzentrierter Schwefelsäure (A) bis zu 80% Ausb. liefert. Die Ausbeuten lassen sich durch Metallsalz-Zusätze beeinflussen. Relative Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten und Isomerenverhältnisse legen einen elektrophilen Reaktionsablauf nahe. Die Spaltungsmöglichkeiten protonierter *N*-Chlor-dialkylamine werden diskutiert.

Dialkylamino-Aromaten gewinnt man zumeist über Nitrierung, Reduktion zum Amin und dessen Alkylierung⁴⁾. Unsubstituierte Amino-Gruppen lassen sich in aromatische Verbindungen darüber hinaus mit folgenden, selten benutzten Verfahren direkt einführen (1):



1) Teil der Dissertat. *K.-L. Kompa*, Univ. München 1965.

2) IV. Mittel.: *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, *Angew. Chem.* **77**, 807 (1965), *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 783 (1965). Zugleich XXIII. Mittel. über Stickstoff-Verbindungen; XXII. Mittel.: *H. Bock* und *W. Wiegräbe*, *Chem. Ber.* **99**, 1068 (1966).

3) *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, *D. A. S.* 1210 871 (1963).

4) *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl), Bd. 11/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1957.

5) *O. T. Krefft* in *P. Friedländer*, *Fortschritte der Teerfarben-Fabrikation* **20**, 440, Springer-Verlag, Berlin 1935.

6) *P. Kovacic*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1650 (1964).

7) *K. F. Schmidt*, *Angew. Chem.* **36**, 511 (1923).

8) *W. Borsche* und *H. Hahn*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75**, 1312 (1942); *Chem. Ber.* **82**, 260 (1949).

9) *C. Graebe*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **34**, 1778 (1901).

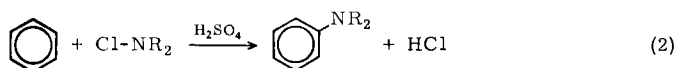
10) *F. G. Jaubert*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **132**, 814 (1901).

Dagegen sind aromatische Verbindungen mit *Dialkylamino*-Gruppen auf gleichem Wege meist nicht zu gewinnen: So sinken bei der Umsetzung von Alkylhydroxylaminen mit Toluol die Toluidin-Ausbeuten mit steigender *N*-Alkylierung auf 0% ab¹²⁾. Geringe Ausbeuten an Kern-Dialkylaminierungs-Produkten wurden bisher bei folgenden Umsetzungen gefunden: Die Reaktion von *N*-Chlor-dialkylaminen mit Arylmagnesiumhalogeniden liefert bis zu 5% Dialkylamino-Aromaten^{15–17)}. Beim Erhitzen von *N*-Chlor-piperidin mit Benzol/Aluminiumtrichlorid stellten *Lellmann* und *Geller*¹⁸⁾ bereits 1888 Spuren *N*-Phenyl-piperidin fest. Aus der gleichen Reaktion isolierten 1961 *Thesing* und *Kreher*¹⁹⁾ bis zu 12.5% sowie 1965 *Boldt*²⁰⁾ bis zu 20% *N*-Phenyl-piperidin. *Minisci* und *Galli*²¹⁾ erhielten aus der Radikal-Reaktion zwischen *N*-Chlor-dialkylaminen und Anisol/Eisen(II)-sulfat oder Anisol/Kupfer(I)-chlorid bis zu 11.5% Dialkylaminierungs-Produkte.

A. Umsetzungen von Aromaten mit *N*-Chlor-dialkylaminen in heißer konzentrierter Schwefelsäure

Anfängliche Versuche, Kern-Dialkylaminierungen durch Erhitzen der Reaktionspartner Benzol und *N*-Chlor-dimethylamin unter Zusatz von Lewis-Säuren wie Antimon(V)-chlorid, Bortrifluorid, Zinn(IV)-chlorid oder Zinkchlorid durchzuführen, verliefen erfolglos; lediglich Eisen(III)-chlorid (Versuch 1) oder Aluminiumtrichlorid (Versuch 2) ergaben 9 bzw. 17% Dimethylanilin. Unter den eingesetzten Proton-Säuren (Orthophosphorsäure, Essigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure oder Tetrafluoroborsäure) war nur Schwefelsäure geeignet. Über den zunächst untersuchten Einfluß der Schwefelsäurekonzentration und des Molverhältnisses unterrichtet Tab. 1. Demnach ist 96-proz. Schwefelsäure in mindestens dreifachem molarem Überschuß zum *N*-Chlor-dimethylamin am wirksamsten. Die mit den angegebenen aromatischen Verbindungen erzielten Ausbeuten beziehen sich auf folgenden Standard-Ansatz:

Aromat, 96-proz. Schwefelsäure und *N*-Chlor-dialkylamin werden in bestimmtem Molverhältnis (Optimum 4:4:1) bei 80–110° (je nach Siedepunkt des Aromaten) 3–8 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung nach Erkalten erfolgt durch Aufgießen auf Eis, Neutralisation und Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung.



- 11) *J. F. De Turcki*, Dtsch. Reichs-Pat. 287756 (1914), C. A. 10, 2128 (1914); *J. S. F. Turcki*, Engl. Pat. 626661 (1949), C. A. 44, 2761 (1950); *S. Turcki*, Amer. Pat. 2585355, C. A. 47, 875 (1953).
- 12) *P. Kovacic* und *R. E. Bennett*, J. Amer. chem. Soc. 83, 221 (1961); *P. Kovacic* und *G. L. Foote*, ebenda 83, 743 (1961).
- 13) Vgl. auch die erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit publizierte Aminierung von Aromaten mit Stickstofftrichlorid: *P. Kovacic*, *C. T. Goraliski*, *J. J. Hiller*, *J. A. Levinsky* und *R. M. Lange*, J. Amer. chem. Soc. 87, 1262 (1965).
- 14) *G. H. Coleman* und *C. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. 50, 1193 (1928); *G. H. Coleman*, *H. Soroos* und *C. B. Yager*, ebenda 55, 2075 (1933).
- 15) *F. Klages*, Liebigs Ann. Chem. 547, 1 (1941).
- 16) *G. H. Coleman*, J. Amer. chem. Soc. 55, 3001 (1933).
- 17) *F. Kuffner* und *W. Seifried*, Mh. Chem. 83, 748 (1952).
- 18) *E. Lellmann* und *W. Geller*, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1923 (1888).
- 19) Privatmittel. von *J. Thesing* und *R. P. Kreher*, Dissertat. *R. P. Kreher*, Techn. Hochschule Darmstadt 1961.
- 20) Privatmittel. von *P. Boldt*, Univ. Göttingen.
- 21) *F. Minisci* und *R. Galli*, Tetrahedron Letters [London] 1964, 167.

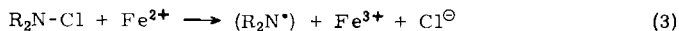
Tab. 1. Ausbeuteabhängigkeit der Dimethylaminierung von Benzol, Toluol, Chlorbenzol und Naphthalin vom Molverhältnis *N*-Chlor-dimethylamin/Schwefelsäure/Wasser unter Standardbedingungen (Ausbeuten bezogen auf 0.125 Mol eingesetztes *N*-Chlor-dialkylamin)

Versuch Nr.	Mol Aromat	Mol H ₂ SO ₄	Mol H ₂ O	Mol Solvens	% <i>N,N</i> -Dimethyl-arylammin
3	0.5 Benzol	0.5	0.37	ohne	39
4	0.5 Benzol	0.5	0	ohne	46
5	0.5 Benzol	0.5	0.12	ohne	56
6	0.5 Toluol 0.05 FeSO ₄	0.2	0.05	ohne	45
7	0.5 Toluol 0.05 FeSO ₄	0.5	0.12	ohne	80
8	0.5 Toluol 0.05 FeSO ₄	0.75	0.18	ohne	83
9	0.5 Chlorbenzol 0.05 FeSO ₄	0.5	0.12	ohne	19
10	0.5 Naphthalin 0.05 FeSO ₄	0.5	0.12	ohne	21
11	0.5 Benzol 0.05 FeSO ₄	0.5	0.12	ohne	61
12	0.5 Toluol 0.05 Na ₂ SO ₄	0.5	0.12	ohne	74
13	0.5 Benzol	0.5	0.12	1.0 Eisessig	3
14	0.5 Benzol	0.5	0.12	1.0 Anisol	81
15	0.5 Benzol	0.5	0.12	1.0 Nitromethan	55

In Eisessig sinkt die Dimethylanilinausbeute auf 3% (Versuch 13); möglicherweise können *N*-Chlor-dialkylamine Essigsäure unter den Reaktionsbedingungen chlorieren. In Anisol, einem durch Schwefelsäure schwer spaltbaren Äther, steigt die Ausbeute dagegen auf 81% (Versuch 14). Zusatz von Nitromethan zur Reaktionsmischung bleibt ohne Einfluß (Versuch 15).

B. Metallsalz-Effekte

Ein Einfluß redoxfähiger Metallsalze sollte Hinweise auf einen radikalischen oder einen ionischen Reaktionsmechanismus erbringen. So konnten *Minisci* und *Galli*²¹⁾ mit *N*-Chlor-dialkylaminen und stöchiometrischen Mengen Eisen(II)-sulfat oder Kupfer(I)-chlorid ohne Säurezusatz Dialkylamino-Radikale erzeugen (3).



Die von uns beobachteten Metallsalz-Effekte bei der Kern-Dialkylaminierung in konzentrierter Schwefelsäure (Tab. 2) sind jedoch relativ geringfügig.

Die Wirkung des Natriumsulfates — die höchste in Tab. 2 — als eines nicht redoxfähigen Salzes legt einen allgemeinen Salzeffekt durch Vergrößerung der Ionenstärke des Reaktionsmediums nahe, der bei Ionen-Reaktionen allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit und damit meist auch die Ausbeute erhöht²²⁾. Einem Massenwirkungs-

²²⁾ C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, S. 362, Bell, London 1953.

Tab. 2. Metallsalz-Effekte auf die Dimethylaminierung von Benzol unter Standard-Bedingungen

Versuch	Mol Metallsalz *)	Ausbeuten	
		% C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	% C ₆ H ₅ Cl
16	0.05 Na ₂ SO ₄	73	0
17	0.05 NaBF ₄	72	0
18	0.25 Na ₂ SO ₄	68	0
19	0.05 CuCl	68	3
20	0.25 CuCl	68	3
21	0.025 Na ₂ SO ₄ + 0.025 CuCl	68	2
22	0.05 Ag ₂ SO ₄	66	0
23	0.05 NiCl ₂	62	0
24	0.05 Hg ₂ Cl ₂	62	0
11	0.05 FeSO ₄ ·H ₂ O	61	2
5	ohne Zusätze	56	0
25	0.05 SnCl ₂	55	0
26	0.05 FeCl ₃	50	0
27	0.05 HgCl ₂	49	0
28	0.05 AlCl ₃	45	0
29	0.05 VOSO ₄	43	3
30	0.05 MnSO ₄ ·1/2 H ₂ O	31	4
31	0.05 CoCl ₂	22	7

*) Nur die Natriumsalze waren in der vorgegebenen Schwefelsäuremenge vollständig löslich. Dagegen lösen sich z. B. nur 0.17 Mol-% Eisen(II)-sulfat pro Mol Schwefelsäure, während 0.05 Mol = 5 Mol-% zugegeben wurden (vgl. R. J. Gillespie und E. A. Robinson in H. J. Emelius und A. G. Sharpe, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Bd. I, S. 385, Academic Press, New York 1959).

effekt — Verschiebung des Gleichgewichtes durch die Hydrogensulfat-Ionen — widerspricht dagegen der Befund, daß die Ausbeute nicht in einfacher Relation zur zugesetzten Salzmenge steht (Tab. 2: Versuche 16 und 18–20). Die in der Reaktionsmischung vorhandenen, durch Schwefelsäure protonierten *N*-Chlor-dialkylamine und Dialkylaniline bedingen ohnedies eine hohe Hydrogensulfat-Konzentration. Die Ausbeutesteigerung in Anisol (Versuch 14) läßt sich so deuten, daß Anisol nach Protonierung durch die Schwefelsäure wie ein entsprechender Elektrolyt-Zusatz wirkt.

Gegen das Auftreten freier Radikale im Reaktionsablauf spricht die gleichbleibende Ausbeute bei Anwesenheit des Radikalfängers Eisen(III)-chlorid²³⁾ (Versuch 26). Wird dagegen die Bildung freier Radikale durch Zugabe äquimolarer Mengen Eisen(II)-ammoniumsulfat/Kaliumperoxodisulfat erzwungen (Versuch 32), so entstehen aus Benzol und *N*-Chlor-dimethylamin bei Raumtemperatur je 25% Chlorbenzol und Dimethylanilin.

C. Relative Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten und Isomerenverhältnisse

Kinetische Messungen sind in den inhomogenen Reaktionsmischungen und vor allem wegen der fixierten Konzentrations-Verhältnisse — nur Aromaten-Überschuß garantiert ausreichende Ausbeuten — ausgeschlossen. Wir bestimmten aus Kon-

²³⁾ W. R. Bamford, A. D. Jenkins und A. D. Johnson, Nature [London] 177, 992 (1956).

kurrenz-Ansätzen mit Benzol die relativen *RG*-Konstanten der Dimethylaminierung von Toluol und Chlorbenzol (Tab. 3).

Tab. 3. Relative Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten *k* der Kern-Dimethylaminierung nach Verfahren A, verglichen mit solchen der aromatischen Nitrierung²⁴), Acetylierung²⁵) und radikalischen Phenylierung²⁶)

Versuch	Aromat	<i>k</i> _{Dimethylaminierung}	<i>k</i> _{Nitrierung²⁴}	<i>k</i> _{Acetylierung²⁵}	<i>k</i> _{Phenylierung²⁶}
33 *)	C ₆ H ₅ Cl	<0.01	0,013	0.032	1.44
	C ₆ H ₆	≡ 1.0	≡ 1.0	≡ 1.0	≡ 1.0
34	C ₆ H ₅ CH ₃	9.3	10.0	13.3	1.73

*) Molverhältnis Chlorbenzol/Benzol 10:1.

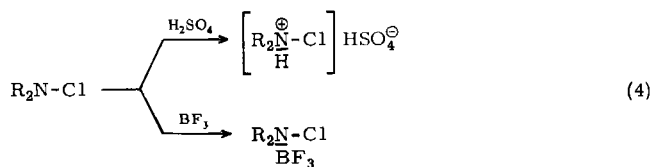
Wenngleich das Versuchsmaterial nur klein ist, sprechen die Daten der Tab. 3 mehr für einen elektrophilen als einen radikalischen Mechanismus der Dialkylaminierung²⁷).

Die quantitative IR-Analyse ermöglichte die Bestimmung des Isomerenverhältnisses bei der Dimethylaminierung des Toluols. Unter den Standardbedingungen von S. 1354 traten *o*-, *m*- und *p*-Dimethylamino-toluol bei Natriumsulfat-Zusatz im Verhältnis 9:53:38 (Versuch 35), bei Kupfer(I)-chlorid-Zusatz 21:46:33 (Versuch 36) auf. Nur beim *o*-Isomeren ist der Unterschied erheblich. Im hohen *m*-Anteil findet die Annahme eines elektrophilen Agens keine Stütze. Die Klärung bedarf weiterer Versuche^{28, 29}).

D. Spaltungsmöglichkeiten protonierter N-Chlor-dialkylamine

Ohne einer abschließenden Diskussion der Kern-Dialkylaminierung vorzugreifen²⁹), seien an dieser Stelle einige Befunde über protonierte N-Chlor-dialkylamine mitgeteilt, welche auf die wichtige Rolle der Schwefelsäure im Reaktionsgeschehen hinweisen.

Allenstein und Goubeau³⁰) isolierten 1954 1:1-Addukte von Schwefelsäure sowie Bortrifluorid an N-Chlor-dialkylamine (4).



²⁴) C. K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein und D. Ward, J. chem. Soc. [London] **1931**, 1959; C. K. Ingold und L. M. Bird, ebenda **1938**, 918.

²⁵) H. F. McDuffie und G. Dougherty, J. Amer. chem. Soc. **64**, 297 (1942).

²⁶) D. R. Augood, D. H. Hey und G. H. Williams, J. chem. Soc. [London] **1953**, 44; D. H. Hey, B. W. Pengilly und G. H. Williams, ebenda **1955**, 6.

²⁷) D. R. Augood und G. H. Williams, Chem. Reviews **57**, 123 (1957).

²⁸) H. Bock und K.-L. Kompa, VI. Mitteil. über N-Halogen-amine (Verfahren B zur Kern-Dialkylaminierung), Chem. Ber. **99**, 1357 (1966), nachstehend.

²⁹) H. Bock und K.-L. Kompa, VII. Mitteil. über N-Halogen-amine (Verfahren C zur Kern-Dialkylaminierung), Chem. Ber. **99**, 1361 (1966).

³⁰) E. Allenstein und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 145 (1963); vgl. auch E. Allenstein, Angew. Chem. **66**, 335 (1954).

Dadurch wurde eine Beobachtung von *Coleman*³¹⁾ bestätigt, der bei Untersuchungen zur Hofmann-Löffler-Cyclisierung³²⁾ von *N*-Chlor-dibutylamin, die unter ähnlichen Bedingungen wie die hier beschriebene Kern-Dialkylaminierung abläuft²⁹⁾, ein analoges Schwefelsäure/*N*-Chlor-dialkylamin-Addukt erhalten hatte.

Während sich nun kristallines *N*-Chlor-dimethylamin-Bortrifluorid oder *N*-Chlor-dimethylammonium-hydrogensulfat (4) bereits bei 82–85° unter Abspaltung von Chlor zersetzen, fanden wir, daß *N*-Chlor-dimethylamin-Lösungen in Schwefelsäure von unerwarteter thermischer Stabilität sind: Der jodometrisch bestimmte Oxydationswert von *N*-Chlor-dimethylamin ist nach 24 Stunden in 100° heißer Schwefelsäure unverändert (Versuch 37); *N*-Chlor-dimethylamin läßt sich weitgehend zurückgewinnen. Der Oxydationswert von *N*-Chlor-dialkylaminen mit höheren Alkylresten nimmt indessen im Laufe einiger Stunden in nicht reproduzierbarer Weise^{33,34)} ab; ab *n* = 4 erfolgt intramolekularer Hofmann-Löffler-Ringschluß³²⁾ (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. Ausbeuten der Dialkylaminierung von Benzol durch verschiedene *N*-Chlor-dialkylamine in Anisol

Versuch	<i>N</i> -Chlor-dialkylamin	% <i>N,N</i> -Dialkylanilin
14	(CH ₃) ₂ NCl	81
38	(C ₂ H ₅) ₂ NCl	31
39	(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂ NCl	2
40	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ NCl	0*)
41	(CH ₂) ₅ NCl	65

*) Hier wurden statt dessen 71% *N*-Butyl-pyrrolidin isoliert²⁹⁾.

Schwefelsäure löscht die ins Sichtbare reichende Absorption der *N*-Chlor-dialkylamine²⁸⁾; aus der pH-Abhängigkeit der Absorptionsintensität bestimmten *Weil* und *Morris*³³⁾ die Basizität von *N*-Chlor-dialkylaminen aus der Gleichgewichtskonstanten:



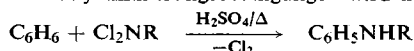
Für *N*-Chlor-dimethylamin folgt mit $K_B^{25} = 2.9 \cdot 10^{-14}$ eine Basizitätserniedrigung von nahezu 10(!) Zehnerpotenzen gegenüber Dimethylamin ($K_B^{25} = 6 \cdot 10^{-4}$). Die Löschung der UV-Absorption von *N*-Chlor-dialkylaminen durch Schwefelsäure ist demnach auf eine Blockierung des chromophoren Systems zurückzuführen. In der Literatur^{30,32,33)} wird stets ein Angriff der Säure am Amin-Stickstoff angenommen; die Entscheidung zwischen Stickstoff und Chlor als Stelle größerer Basizität und damit bevorzugter Protonierung ist jedoch zumindest offen.

31) *G. H. Coleman*, Proc. Iowa Acad. Sci. **46**, 217 (1939).

32) *M. E. Wolff*, Chem. Reviews **63**, 55 (1963); vgl. dort insbesondere *E. J. Corey* und *W. R. Hertler*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1657 (1960).

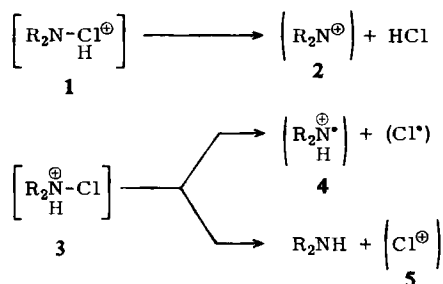
33) *J. Weil* und *J. C. Morris*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3123 (1949).

34) *N,N*-Dichlor-tert.-butylamin, auf das die Untersuchungen ausgedehnt wurden, verändert in kalter konz. Schwefelsäure sein Spektrum, wobei der Oxydationswert auf die Hälfte zurückgeht. Unter Kern-Dialkylaminierungsbedingungen wird nach



40% tert.-Butylanilin und nicht — wie erwartet — über das Primärprodukt *N*-Chlor-tert.-butylanilin und anschließende intramolekulare Kern-Chlorierung *o/p*-Chlor-tert.-butylanilin gebildet.

Von **1** aus wäre eine elektrophile Kern-Dialkylaminierung über das Azenium-Kation **2** möglich, während die Protonierung am Stickstoff (**3**) die Kern-Dialkylaminierung über ein Aminium-Radikal-Kation **4** und die Kern-Chlorierung über ein Chlor-Kation **5** erklären könnte.



Es ist das Ziel weiterer Untersuchungen^{28,29)}, das Reaktionsprinzip nach Möglichkeit präparativ auszuweiten und zusätzliche Argumente für eine Unterscheidung zwischen elektrophilem und radikalischem Reaktionsablauf der Kern-Dialkylaminierung zu gewinnen.

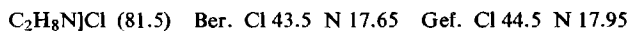
Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg danken wir für stets wohlwollende Förderung.

Beschreibung der Versuche

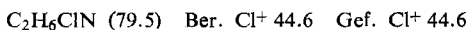
N-Chlor-amine

N-Chlor-dimethylamin³⁵⁾: Unter Eiskühlung werden 2 Mol Natriumhypochlorit (1 l 2*n* Eau de Labarraque) in die Mischung aus 2 Mol Dimethylamin und 500 ccm Wasser innerhalb 1 Stde. eingerührt. Die sich sofort abscheidende gelbliche Schicht hebert man ab, wäscht zweimal mit *n* H₂SO₄ und trocknet über Natriumsulfat. Ausb. 70–80% *N*-Chlor-dimethylamin (112–128 g), das bereits undestilliert (Sdp. 43°) analysenrein ist.

Zur Stickstoff- und Chlorbestimmung wird eine eingewogene Menge *N*-Chlor-dimethylamin durch Schütteln mit einer kalten Natriumhydrogensulfit-Lösung zu Dimethylammoniumchlorid reduziert und Stickstoff nach Kjeldahl sowie — nach Ansäuern mit 6*n* HNO₃ und Oxydation des überschüss. Sulfits mit 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung — Chlorid nach Volhard bestimmt.

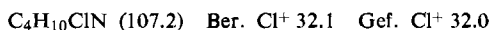


Zur Bestimmung des Oxydationswertes versetzt man eine eingewogene Menge *N*-Chlor-dimethylamin mit Eisessig sowie einer Spatelspitze Kaliumjodid und läßt 20 Min. im Dunkeln stehen. Nach Verdünnen wird mit *n*/₁₀ Na₂S₂O₃ bis zur Entfärbung titriert.

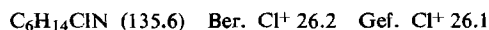


Unter gleichen Bedingungen gewinnt man:

N-Chlor-diäthylamin mit Sdp. 94° aus Diäthylamin zu 70%³⁵⁾.



N-Chlor-dipropylamin mit Sdp.₁₀ 43° aus Dipropylamin zu 75%³⁵⁾.



³⁵⁾ A. Berg, Ann. chim. physique (3) 7, 315 (1894).

N-Chlor-dibutylamin mit Sdp.₅₂ 99° aus Dibutylamin zu 75%^{32,35}).

C₈H₁₈ClN (163.7) Ber. Cl⁺ 21.7 Gef. Cl⁺ 21.4

N-Chlor-piperidin mit Sdp.₁₀ 36–37° aus Piperidin zu 80%^{18,36}).

C₅H₁₀ClN (119.5) Ber. Cl⁺ 29.7 Gef. Cl⁺ 29.5

Versuch 3: Dimethylaminierung von Benzol: 0.5 Mol Benzol, 0.5 Mol 88-proz. Schwefelsäure und 0.125 Mol *N*-Chlor-dimethylamin werden unter Eiskühlung vereinigt und anschließend 8 Stdn. bei 80° (bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung) gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen, mit 40-proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Dimethylanilin wird nach viermaliger Extraktion des Wasserdampfdestillates mit Methylenchlorid und Trocknen der vereinigten Extrakte mit Calciumchlorid durch fraktionierte Destillation isoliert. Ausb. 39% (bez. auf *N*-Chlor-dimethylamin); Sdp.₁₁ 63°.

C₈H₁₁N (121.2) Ber. C 79.72 H 8.72 N 11.56 Gef. C 79.58 H 8.80 N 11.25

Analytische Charakterisierung und Reinheitskontrolle der gewonnenen aromatischen Amine erfolgten nur in repräsentativen Fällen über Elementaranalysen. Für Reihenversuche bot die Gaschromatographie eine schnellere und bequemere Methode der qualitativen und quantitativen Analyse.

Bei den Versuchen 16–31 wurden die i. Hochvak. bei 150° getrockneten Metallsalze unter Eiskühlung in 1 Mol Benzol, 0.25 Mol *N*-Chlor-dimethylamin und 1 Mol 96-proz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 8 Stdn. Rühren bei 80° wurde wie oben (Versuch 3) aufgearbeitet.

Unter den Bedingungen von Versuch 3 gewinnt man:

Aus Toluol (Versuch 6) mit 0.2 Mol 96-proz. Schwefelsäure 45% Dimethyltoluidine; Sdp.₁₁ 89°.

C₉H₁₃N (135.2) Ber. C 79.95 H 9.69 N 10.36 Gef. C 79.56 H 9.62 N 10.24

Aus Chlorbenzol (Versuch 9) mit 0.5 Mol 96-proz. Schwefelsäure und 0.05 Mol FeSO₄·H₂O 19% Chlor-dimethylaniline; Sdp.₁₁ 110–115°.

C₈H₁₀ClN (155.6) Ber. C 61.82 H 6.45 N 9.00 Gef. C 61.50 H 6.77 N 9.10

Aus Naphthalin (Versuch 10) mit 0.5 Mol 96-proz. Schwefelsäure und 0.05 Mol FeSO₄·H₂O nach Säulenfiltration über basisches Aluminiumoxyd (Woelm, Akt.-St. I) 21% Dimethylnaphthylamin als Pikrat; Schmp. 144–145° (Lit.³⁷): 145°).

C₁₂H₁₄N]C₆H₂N₃O₇ (400.4) Ber. N 13.98 Gef. N 13.90

Versuch 32: Dimethylaminierung von Benzol in Gegenwart von Eisen(II)-ammoniumsulfat/ Kaliumperoxodisulfat: Dem Standard-Ansatz (Versuch 3) wurden bei 20° in kleinen Anteilen 0.125 Mol Ammonium-eisen(II)-sulfat-hexahydrat (Mohrsches Salz) und 0.125 Mol Kaliumperoxodisulfat zugefügt. Nach 1stdg. Rühren im Dunkeln bei 20° war alles *N*-Chlor-dimethylamin umgesetzt (negative Jod/Stärke-Reaktion). Die übliche Aufarbeitung lieferte 25% Chlorbenzol, n_D²⁰ 1.525, und 25% Dimethylanilin, deren Reinheit gaschromatographisch sichergestellt wurde.

C₈H₁₁N (121.2) Ber. N 11.56 Gef. N 11.61

Versuch 33: Konkurrenz-Umsetzungen von N-Chlor-dimethylamin mit Benzol/Chlorbenzol: Die Mischung aus 0.5 Mol (39 g) Benzol, 0.5 Mol (56 g) Chlorbenzol, 0.125 Mol (10 g) *N*-Chlor-dimethylamin, 0.75 Mol (40 ccm) 96-proz. Schwefelsäure und 0.05 Mol (8.5 g) Eisen(II)-

³⁶) O. Bally, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1775 (1888).

³⁷) Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie, Bd. XII, 4. Aufl., S. 1221, Berlin 1929.

sulfat-Monohydrat werden 12 Stdn. (bis zum Ende der Chlorwasserstoff-Entwicklung) auf 80° erhitzt. Verdünnen der Reaktionsmischung mit Eiswasser, Neutralisation, Wasserdampfdestillation und Extraktion des Wasserdampfdestillates mit Methylenchlorid folgen. Um mögliche Veränderungen des Produktverhältnisses auszuschalten, wurde das nach Filtration über eine 35-cm-Aluminiumoxyd-Säule (Woelm, Akt.-Stufe I) und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt gaschromatographisch analysiert. Die Umsetzung wurde in gleicher Weise mit 0.5 Mol (39 g) Benzol und 5 Mol (560 g) Chlorbenzol wiederholt.

	Dimethylanilin	<i>o</i> - x-Chlor-dimethylanilin	<i>m/p</i>
1. Umsetzung Benzol/Chlorbenzol = 1:1	RZ*) 7.6 Min. 100% relat.	—	—
2. Umsetzung Benzol/Chlorbenzol = 1:10	RZ 7.6 Min. 99.2 % relat.	RZ 6.7 Min. 0.2% relat.	RZ 17.5 Min. 0.6% relat.

*) RZ = Retentionszeit.

Das Gaschromatogramm der 2. Umsetzung entspricht einem Verhältnis von Dimethylanilin: *o*-Chlor-dimethylanilin = 1: <0.01.

Versuch 34: Konkurrenz-Umsetzungen von N-Chlor-dimethylamin mit Benzol/Toluol: Die Mischung aus 0.5 Mol Benzol, 0.5 Mol Toluol, 0.125 Mol *N*-Chlor-dimethylamin, 0.75 Mol 96-proz. Schwefelsäure und 0.05 Mol Eisen(II)-sulfat-Monohydrat wird 6 Stdn. (bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung) auf 80° erhitzt.

Die Umsetzung wurde in der gleichen Weise wiederholt.

Aufarbeitung und gaschromatographische Analyse (vgl. Vers. 33) ergibt folgende Werte:

	Dimethylanilin	<i>o</i>	Dimethyltoluidine <i>m/p</i>
1. Umsetzung	RZ*) 7.6 Min. 9.7% relat.	RZ 4.6 Min. 27.7% relat.	RZ 11.2 Min. 62.6% relat.
2. Umsetzung	RZ 7.6 Min. 9.5% relat.	RZ 4.6 Min. 29.3% relat.	RZ 11.2 Min. 61.3% relat.

*) RZ = Retentionszeit.

Die Gaschromatogramme entsprechen einem Verhältnis von Dimethylanilin: Dimethyltoluidin = 1:9.3 (1. Umsetzung) und 1:9.5 (2. Umsetzung).

Infolge der beträchtlichen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten ließen sich ergänzende Konkurrenz-Versuche zwischen Chlorbenzol und Toluol nicht durchführen.

Versuche 35 und 36: Bestimmung der Isomerenverhältnisse bei der Dimethylaminierung von Toluol: Die Umsetzungen erfolgten nach dem Standard-Ansatz der Versuche 1—15. Bei der Aufarbeitung wurde, um auch die niedrigsiedenden Isomeren vollständig zu erfassen, der zuletzt übergende Teil des (Toluol)-Vorlaufes nicht abgetrennt. Eingewogene Vergleichsgemische wurden bis zur Übereinstimmung mit den in Substanz aufgenommenen (Schichtdicke 0.01 mm) IR-Spektren der isolierten Produktgemische variiert. Die ermittelten Isomerenverhältnisse ließen sich zusätzlich gaschromatographisch (*o*:(*m* + *p*)) belegen.

In Versuch 35 enthielt der Standard-Ansatz zusätzlich 0.05 Mol Natriumsulfat; das Gaschromatogramm ergab im isolierten Produktgemisch *o*:(*m* + *p*) = 7:93.

C₉H₁₃N (135.2) Ber. N 10.36 Gef. N 9.91

Versuch 36 wurde mit 0.05 Mol Kupfer(I)-chlorid durchgeführt; $o:(m + p) = 20:80$.
Gef. N 9.58

Versuch 37: Bestimmung des Oxydationswertes von N-Chlor-dimethylamin in 96-proz. Schwefelsäure: Je 1 mMol *N-Chlor-dimethylamin* wurde in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und 24 Stdn. bei 25° bzw. 100° gehalten. Die Rücktitration des Oxydationswertes ergab 99.5 bzw. 98.5% des Anfangswertes.

Das in Abständen von einer Stde. dreimal vermessene Elektronenspektrum der Lösung zeigte gleichfalls keinerlei Veränderung (Messung in einer auf 100° thermostatisierten Küvette).

Versuche 38—41: Kern-Dialkylaminierung von Benzol mit verschiedenen N-Chlor-dialkylaminen: Die folgenden Ergebnisse ließen sich unter den Reaktionsbedingungen von Versuch 3 in Anisol erzielen.

N-Chlor-diäthylamin (Versuch 38) ergibt unter Zusatz von 0.05 Mol $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 31% *Diäthylanilin*; Sdp.₁₀ 95—98°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$ (149.2) Ber. N 9.38 Gef. N 9.59

Daneben nach gaschromatographischer Analyse 3% *Chlorbenzol*.

N-Chlor-dipropylamin (Versuch 39) ergibt unter Zusatz von 0.05 Mol Na_2SO_4 nach gaschromatographischer Analyse 2% *Dipropylanilin* mit Sdp.₁₀ 111—114°.

N-Chlor-dibutylamin (Versuch 40) ergibt mit 0.05 Mol Na_2SO_4 in einstdg. Reaktion 71% *N-Butyl-pyrrolidin*; Sdp.₁₀ 50°.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}$ (127.2) Ber. N 10.99 Gef. N 11.24

N-Chlor-piperidin (Versuch 41) liefert mit 0.05 Mol $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 65% *N-Phenyl-piperidin*; Sdp. 258°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ (161.3) Ber. N 8.69 Gef. N 8.57

Ausführung und Fehlergrenzen der gaschromatographischen und IR-spektroskopischen Analysen: Die Gaschromatogramme wurden in einem Perkin-Elmer-Fraktometer mit elektronischem Kompensographen gemessen. Die Trennung erfolgte in Säulen C (Siliconöl DC 200 auf Chromosorb R) oder M 87 (Marlophen 87 auf Teflon) mit 15—20 ccm Helium/Min. bei 170—200°. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor setzte für quantitative Analysen etwa gleiche Wärmeleitfähigkeiten der verglichenen Produkt-Komponenten voraus. Die vorliegenden Benzolderivate mit ähnlichem Molekulargewicht erfüllen diese Voraussetzungen:

	Dimethyl- <i>o</i> -toluidin	Dimethyl- <i>p</i> -toluidin
Vorgegeben:	23.8%	76.2%
Gefunden:	22.7%	77.3%
	23.2%	77.2%

Der Analysenfehler beträgt somit rund 1%.

Infrarotspektren nahm ein Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrograph Modell 21 mit Natriumchlorid-Prisma auf. Bei der quantitativen Auswertung der Spektren beträgt nach Literaturangaben³⁸⁾ und eigenen Untersuchungen der mittlere Fehler $\bar{f} = \pm 5\%$.

³⁸⁾ D. Steele, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 18, 21 (1964).