

Hans Bock und Karl-Ludwig Kompa<sup>1)</sup>

*N*-Halogen-amine, VI 2,<sup>3)</sup>

## Verfahren B zur Kern-Dialkylaminierung mit *N*-Chlor-dialkylaminen: Photolytische Umsetzung in konzentrierter Schwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

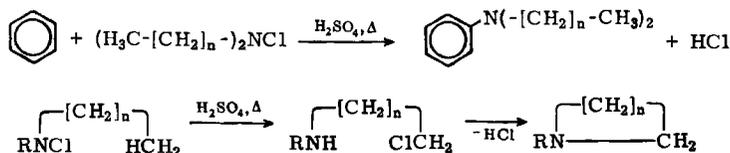
(Eingegangen am 10. September 1965)



Die Bestrahlung von Aromaten und *N*-Chlor-dialkylaminen in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird als Verfahren B zur Kern-Dialkylaminierung vorgestellt. Die Dialkylarylaminausbeuten erreichen 80%, daneben tritt Kern-Chlorierung auf. Die mit Verfahren A<sup>2)</sup> übereinstimmenden Isomenverhältnisse weisen auf eine elektrophile Kern-Substitution, die photolytische Reaktionsführung auf eine radikalische Spaltung der N-Cl-Bindung hin.



Die thermische Kern-Dialkylaminierung durch *N*-Chlor-dialkylamine in 96-proz. Schwefelsäure (Verfahren A<sup>2)</sup>) wird für Alkylreste  $n \geq 3$  von der radikalischen Hofmann-Löffler-Cyclisierung<sup>4)</sup> übertroffen.



Es lag daher nahe, unter Photolyse-Bedingungen nach einem radikalischen Reaktionsverlauf der Kern-Dialkylaminierung zu suchen.

Der Tabelle (S. 1358) entnimmt man: Auch bei photolytischer Reaktionsführung erweist sich konz. Schwefelsäure als überlegenes Reaktionsmedium (Versuche 1–4). Bei etwa gleicher Reaktionsdauer sind die unter Bestrahlung bei 20° (Verfahren B) erzielten Ausbeuten denen des thermischen Verfahrens A<sup>2)</sup> vergleichbar (Versuche 2–9)<sup>5)</sup>, scheinen jedoch keinen Metallsalz-Effekten (Versuch 5) zu unterliegen. Ferner zeigen die Versuche 1, 9 und 10, daß die Kern-Chlorierung gegenüber Verfahren A stärker in den Vordergrund rückt. So ist Anisol als Lösungsmittel<sup>2)</sup> ungeeignet, da es selbst chloriert wird (Versuch 10).

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. *K.-L. Kompa*, Univ. München 1965.

<sup>2)</sup> V. Mittel.: *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, Chem. Ber. **99**, 1347 (1966), vorstehend.

<sup>3)</sup> *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, D. A. S. 1210871 (1964).

<sup>4)</sup> *M. E. Wolff*, Chem. Reviews **63**, 55 (1963).

<sup>5)</sup> Vgl. auch VII. Mittel. über *N*-Halogen-amine: *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, Chem. Ber. **99**, 1361 (1966), nachstehend.

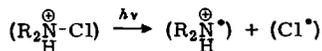
Kern-Dimethylaminierung und Kern-Chlorierung aromatischer Verbindungen  
 mit *N*-Chlor-dimethylamin unter Bestrahlung bei 20°

Versuch	Aromat	Säure	Bestrahlung Std./ Lampentyp*)	Ausbeute (%)	
				Aminierung	Chlorierung
1	Benzol	AlCl <sub>3</sub>	15/HPR	0	50
2	Benzol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	15/HPR	46	0
3	Benzol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15/HPR 20/HPL	78	0
4	Benzol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8/HT	76	0
5	Benzol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuCl)	15/HPR	80	0
6	Toluol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15/HPR	65	0
7	tert.-Butylbenzol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15/HPR	58	0
8	Naphthalin	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15/HPR	20	0
9	Chlorbenzol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20/HPR	4	2
10	Anisol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15/HPR	0	57

\*) Die Abkürzungen bedeuten: HPR = Quecksilberhochdrucklampe (Philips) 125 Watt, HPL = Quecksilberhochdrucklampe mit Leuchtschicht (Philips) 250 Watt, HT = Tauchlampe (Heraeus) 300 Watt.

Identische *o*:*m*:*p*-Isomerenverhältnisse bei der Dimethylaminierung von Toluol nach Verfahren A (9:53:38)<sup>2)</sup> und dem hier beschriebenen Verfahren B (9:53:38, Versuch 11) legen für die thermische und photolytische Kern-Dialkylaminierung den gleichen Reaktionsablauf nahe.

Die verwendeten Strahlungsquellen emittieren Licht, welches auch im vorliegenden Fall die N—Cl-Bindung, deren Bindungsenergie in Stickstofftrichlorid 48 kcal/Mol<sup>6)</sup> ≈ 17000/cm beträgt, homolytisch spalten könnte.

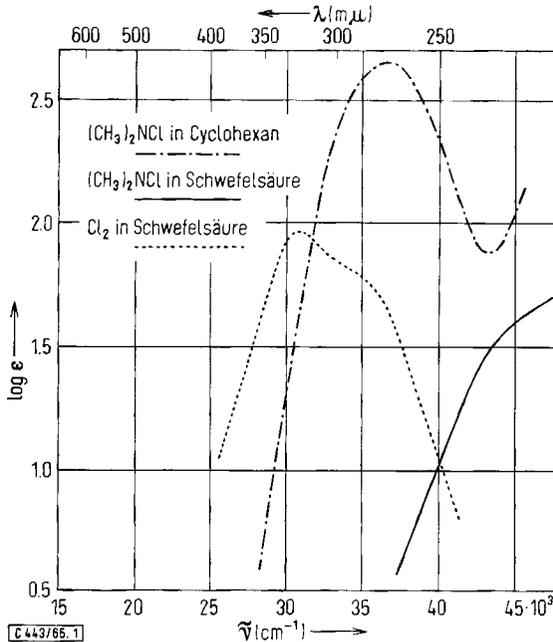


Ungeklärt bleibt dagegen die Absorption des eingestrahlten Lichtes in der Reaktionsmischung: Während das langwellige Maximum unprotonierter *N*-Chlor-dialkylamine<sup>7)</sup> bei 36500—37000/cm mit molaren Extinktionen von 350—450 cm<sup>2</sup>/Mol erscheint, erreicht der stetige Absorptionsanstieg in Schwefelsäure bei 40000/cm erst eine molare Extinktion von 10 cm<sup>2</sup>/Mol (Abbild.). Andererseits entstehen bei 14-tägigem Rühren eines unbelichteten Ansatzes von Toluol und *N*-Chlor-dimethylamin bei 20° lediglich 23% Dimethyltoluidine (Versuch 12). Es sei darauf hingewiesen, daß die Energie-Aufnahme der unter den gleichen Bedingungen ablaufenden Hofmann-Löffler-Cyclisierung ebenfalls ungeklärt ist<sup>4)</sup>.

Des weiteren geben sich die bei der Homolyse erwarteten Chloratome weder nach Dimerisierung zu molekularem Chlor elektronenspektroskopisch (Abbild.) noch durch sekundäre Chlorierungsreaktionen zu erkennen: Die titerbeständigen Lösungen von *N*-Chlor-dimethylamin in 100° heißer Schwefelsäure<sup>2)</sup> zeigen auch nach mehrstündiger Bestrahlung keine Veränderung des Elektronenspektrums (Versuch 13). Eine radikalische Seitenketten-Chlorierung des eingesetzten Toluols durch elemen-

<sup>6)</sup> L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, 3. Aufl., S. 85, Cornell University Press, New York 1960.

<sup>7)</sup> Eine zusammenfassende Diskussion der Elektronenspektren von *N*-Halogen-aminen ist an anderer Stelle beabsichtigt; vgl. Dissertat. K.-L. Kompa, Univ. München 1965.



Elektronenspektren von *N*-Chlor-dimethylamin in Cyclohexan (---) und Schwefelsäure (—) sowie von Chlor in Schwefelsäure (····)

tares Chlor ist nicht zu beobachten (Versuch 6). Des weiteren werden die Dimethylanilin-Ausbeuten durch Sauerstoff-Ausschluß nicht geändert (Versuch 14). Vorstehende Argumente sprechen selbst bei Homolyse der N—Cl-Bindung gegen das Auftreten freier Radikale bei der photolytischen Kern-Dialkylaminierung.

Bei der Kerndialkylaminierung läßt sich somit auch unter Bestrahlung keine der Hofmann-Löffler-Cyclisierung analoge, rasch ablaufende Radikalkette initiieren.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

## Beschreibung der Versuche

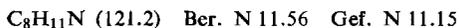
*N*-Chlor-dimethylamin wurde wie in I. c.<sup>2)</sup> dargestellt und analysiert.

**Versuch 1: Chlorierung von Benzol mit *N*-Chlor-dimethylamin und Aluminiumtrichlorid unter Bestrahlung:** Die Mischung aus 1 Mol (90 ccm) Benzol, 0.125 Mol (10 g) *N*-Chlor-dimethylamin und 0.375 Mol (50 g) wasserfreiem Aluminiumtrichlorid wird bei 20° 15 Stdn. bestrahlt. Die Destillation ergibt 50% (7 g) Chlorbenzol (bez. auf eingesetztes *N*-Chlor-dimethylamin) mit Sdp.<sub>10</sub> 40°;  $n_D^{20}$  1.525.

Die gaschromatographische Retentionszeit stimmte mit der einer authent. Vergleichsprobe überein.

**Versuch 3: Dimethylaminierung von Benzol:** Zu 0.5 Mol trockenem Benzol und 0.5 Mol 96-proz. Schwefelsäure werden bei 0° in einem Kolben aus Jenaer Geräteglas unter Rühren 0.125 Mol *N*-Chlor-dimethylamin getropft. Nach 15 Stdn. Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPR) oder 20 Stdn. mit einer Tageslichtlampe (HPL) wird, wie für Versuch 3 bei Verfahren A<sup>2)</sup> beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 78% Dimethylanilin; Sdp.<sub>11</sub> 63°. Gaschromatogr. identifiziert.

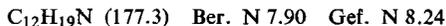
Entsprechend Versuch 3 gewinnt man in Gegenwart von 1 Mol Essigsäure 46% Dimethylanilin (Versuch 2); Sdp.<sub>11</sub> 63°.



*Toluol* (Versuch 6) ergibt unter gleichen Reaktionsbedingungen bei 15stdg. Bestrahlung 65% *Dimethyltoluidine*; Sdp.<sub>10</sub> 88–90°.



*tert.-Butylbenzol* (Versuch 7) liefert 58% *Dimethylamino-tert.-butylbenzole*; Sdp.<sub>10</sub> 125°.



*Naphthalin* (Versuch 8) ergibt 20% *N,N-Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin*, das als *Pikrat* isoliert wurde; Schmp. 147–148° (Lit.<sup>8)</sup>: 145°).



*Chlorbenzol* (Versuch 9) ergibt nach 20stdg. Bestrahlung 4% *Chlor-dimethylaniline* und 2% *o/p-Dichlor-benzol* (gaschromatogr. identifiziert).

*Anisol* (Versuch 10) liefert 57% *Chlor-anisol*; Sdp.<sub>10</sub> 85°.

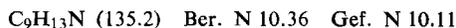


*Versuch 11: Bestimmung der Isomerenverhältnisse bei der photolytischen Dimethylaminierung von Toluol*: Die Umsetzung wurde, wie bei Verfahren A<sup>2)</sup> beschrieben, durchgeführt.

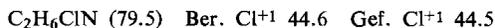


Das Gaschromatogramm ergab  $o/(m+p) = 9:91$ .

*Versuch 12: Umsetzung von Toluol mit N-Chlor-dimethylamin bei 20° ohne Bestrahlung*: Ein Standard-Ansatz (Versuch 6) mit 0.05 Mol *Kupfer(I)-chlorid* wurde bei 20° 14 Tage im Dunkeln gerührt. Wir isolierten 23% *Dimethyltoluidine* mit Sdp.<sub>10</sub> 85–92°.



*Versuch 13: Bestrahlung von N-Chlor-dimethylamin in Schwefelsäure*: Bei 15stdg. Bestrahlung einer *N-Chlor-dimethylamin*-Lösung in 96-proz. Schwefelsäure sank der jodometrisch bestimmte Oxydationswert nur um 4% des Anfangswertes. Vorsichtiges Verdünnen der Schwefelsäure-Lösung mit Eiswasser und Neutralisation mit Natronlauge ließ 60% des eingesetzten *N-Chlor-dimethylamins* zurückgewinnen.



*Versuch 14: Dimethylaminierung von Benzol nach Verfahren B unter Sauerstoffausschluß*: Die Umsetzung von 0.125 Mol durch Umkondensation in der Hochvakuum-Apparatur entgastem *N-Chlor-dimethylamin* mit 0.5 Mol *Schwefelsäure* und 1 Mol stickstoffgesätt. *Benzol* in Stickstoff-Atmosphäre unter Standard-Bedingungen (vgl. Versuche 2–10) erbrachte 80% *Dimethylanilin*, dessen Reinheit und Identität gaschromatographisch sichergestellt wurden.

*Ausführung der Messungen*: Die Gaschromatogramme lieferte ein Perkin-Elmer-Fraktometer mit elektronischem Kompensographen (vgl. l. c.<sup>2)</sup>). Die Schwingungsspektren nahm ein Perkin-Elmer Infrarot-Spektrograph Modell 21 mit Natriumchlorid-Prisma auf. Bei der quantitativen Analyse der Spektren beträgt der mittlere Fehler  $\bar{f} = \pm 5\%$  (vgl. l. c.<sup>2)</sup>). Die Elektronenspektren registrierte ein Perkin-Elmer Spektrocord 4000 A; für Messungen bei erhöhter Temperatur wurde ein Zeiss Spektralphotometer M4 Q2 mit thermostatisierbarer Küvette verwendet.

<sup>8)</sup> Beilstein, „Handbuch der Organischen Chemie“, Bd. XII, S. 1221, 4. Aufl., Berlin 1929.