

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

*N*-Halogen-amine, VII 2-4)

## Verfahren C zur Kern-Dialkylaminierung mit *N*-Chlor-dialkylaminen: Thermische Umsetzung mit Aluminiumchlorid in Nitroalkanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

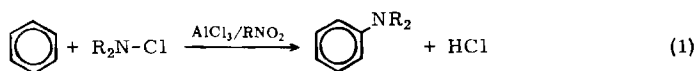
(Eingegangen am 10. September 1965)

Beim dritten Verfahren (C) zur Kern-Dialkylaminierung erhitzt man die aromatische Verbindung und *N*-Chlor-dialkylamin mit überschüssigem Aluminiumchlorid in Nitroalkanen. Die Reaktion läuft über einen Aluminiumchlorid/Nitroalkan-Komplex unbekannter Struktur ab. Die Ausbeuten übertreffen mit maximal 90% *N,N*-Dialkyl-arylamine die nach Verfahren A und B erzielten; als Konkurrenz-Reaktionen treten Kern-Chlorierung und Hofmann-Löffler-Cyclisierung auf. Leistungsfähigkeit und Reaktionsablauf der drei Kern-Dialkylaminierungs-Verfahren A, B und C werden verglichen.

In den Kern-Dialkylaminierungs-Verfahren A<sup>3)</sup> und B<sup>2)</sup> hatte sich konz. Schwefelsäure zwar als überlegenes Reaktionsmedium bewährt; jedoch ist die Anwendungsbreite auf säure-stabile, oxydationsbeständige und schwer sulfonierbare Aromaten beschränkt. Erweiterte präparative Möglichkeiten versprochen wir uns daher von Umsetzungen mit Lewis-Säuren. Unter den in Reihenversuchen getesteten Kombinationen erwies sich Aluminiumchlorid/Nitroalkan als bestgeeignet.

### A. Umsetzungen von Aromaten und *N*-Chlor-dialkylaminen mit Aluminiumtrichlorid in Nitroalkanen

Vierstündiges Erhitzen von Aromat, *N*-Chlor-dimethylamin, Aluminiumchlorid oder Eisen(III)-chlorid und gegebenenfalls Nitroalkan im Molverhältnis 4:1:1.5:4 ergibt die Dimethylaminierungs-Ausbeuten der Tab. 1.



Zum Vergleich wurden die unbefriedigenden Ausbeuten mit Eisen(III)-chlorid aufgeführt (Versuche 1 und 2). Variation der Reaktionsbedingungen mit Aluminiumchlorid (Versuche 3–9) führte schließlich zu 90% Dimethylanilin. Weder Nitrobenzol (Versuch 5) noch das bei Friedel-Crafts-Alkylierungen verwendbare Acetonitril<sup>5)</sup> (Versuch 6) können Nitroalkane als Reaktionsmedium ersetzen. Unter den für Benzol ausgearbeiteten Standard-Reaktionsbedingungen wurden weitere Aromaten

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

<sup>2)</sup> VI. Mitteil. (Verfahren B): *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, Chem. Ber. **99**, 1357 (1966), vorstehend.

<sup>3)</sup> Verfahren A: *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, Chem. Ber. **99**, 1347 (1966).

<sup>4)</sup> *H. Bock* und *K.-L. Kompa*, D. A. S. 1210 871 (1965).

<sup>5)</sup> *A. J. Popov* und *F. B. Stute*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5737 (1956).

Tab. 1. Kern-Dimethylaminierung und Kern-Chlorierung mit Lewis-Säuren in verschiedenen Reaktionsmedien (Versuche 1, 3 und 4: 0.125 Mol  $\text{ClN}(\text{CH}_3)_2$ , sonst 0.25 Mol)

Versuch	Aromat (1 Mol)	Lewis-Säure (0.375 Mol)	Reaktionsmedium (1 Mol)	Ausbeuten (%)	
				Aminierung	Chlorierung
1	Benzol	$\text{FeCl}_3$ (0.3 Mol)	—	9	9
2	Benzol	$\text{FeCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	15	0
3	Benzol	$\text{AlCl}_3$	—	17	0
4	Benzol	$\text{AlCl}_3/\text{FeSO}_4^*)$	—	27	0
5	Benzol	$\text{AlCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0	0
6	Benzol	$\text{AlCl}_3$	$\text{CH}_3\text{CN}$	0	0
7	Benzol	$\text{AlCl}_3$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	90	0
8	Benzol	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	87	0
9	Benzol	$\text{AlCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$	72	0
10	Toluol	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	54	0
11	tert.-Butylbenzol	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	47	—
12	Naphthalin	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	32	0
13	Dimethylanilin	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	21	4
14	Diäthylanilin	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	17	2
15	Chlorbenzol	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	0	34
16	Anisol	$\text{AlCl}_3$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	0	67

\*<sub>2</sub>) 0.375 Mol  $\text{AlCl}_3$  + 0.05 Mol  $\text{FeSO}_4$ .

umgesetzt (Versuche 10–16), wobei sich auch *N,N*-Dialkyl-aniline dimethylaminieren ließen (Versuche 13 und 14). Kern-Chlorierung tritt wie bei Verfahren B<sup>2)</sup> insbesondere bei Anisol und Chlorbenzol auf (Versuche 16 und 15).

Das *o* : *m* : *p*-Isomerenverhältnis der Dimethylaminierung von Toluol beträgt nach dem hier beschriebenen Verfahren C 14:27:59 (Versuch 17) und weist damit gegenüber den Verfahren A (9:53:38)<sup>3)</sup> und B (9:53:38)<sup>2)</sup> auf Kosten des *m*-Isomeren einen wesentlich erhöhten *p*-Anteil auf.

Über die Rolle des Nitroalkans, das die Dimethylanilin-Ausbeute von 17 auf 90% steigert (Versuche 3 und 7), sind nur Spekulationen möglich. Nitroalkane lösen wasserfreies Aluminiumchlorid bis zu ihrem Eigengewicht unter Rotbraunfärbung. In den Lösungen liegen 1:1- und 1:2-Addukte vor<sup>6)</sup>, wobei für erstere aus Dipolmomenten<sup>7)</sup> und Infrarot-Untersuchungen<sup>8)</sup> Bindung über einen Nitrogruppen-Sauerstoff  $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{O})-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{AlCl}_3$  gefolgert wird. Solche in Substanz isolierte 1:1-Addukte sind wirksame Katalysatoren bei Friedel-Crafts-Alkylierungen<sup>5)</sup>.

Beim Erhitzen von Aluminiumchlorid in überschüssigem 1-Nitro-propan auf 80° werden in 1.5 Stunden 2 Mol Chlorwasserstoff pro Mol Aluminiumchlorid freigesetzt (Versuch 18); die Isolierung eines einheitlichen Produktes mißlang. Anschließende Zugabe von *N*-Chlor-dimethylamin läßt bei weiterem Erhitzen keinen Chlorwasserstoff frei werden. Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Aluminiumchlorid und Nitroalkan ist jedoch keine notwendige Bedingung für eine Kern-Dialkylaminierung, denn 2-Nitro-isobutan und Aluminiumchlorid entwickeln beim Erhitzen keinen Chlorwasserstoff, und trotzdem werden mit *N*-Chlor-dimethylamin und Benzol 72% Dimethylanilin erhalten (Versuch 9). Im Zusammenhang mit der ungeklärten Wirkung von Aluminiumchlorid/Nitroalkan sei abschließend auf gewisse Beziehungen zwischen elektrophiler Substitution und aromatischer Oxydation hingewiesen<sup>9)</sup>:

6) L. Schmerling, Ind. Engng. Chem. **40**, 2072 (1948).

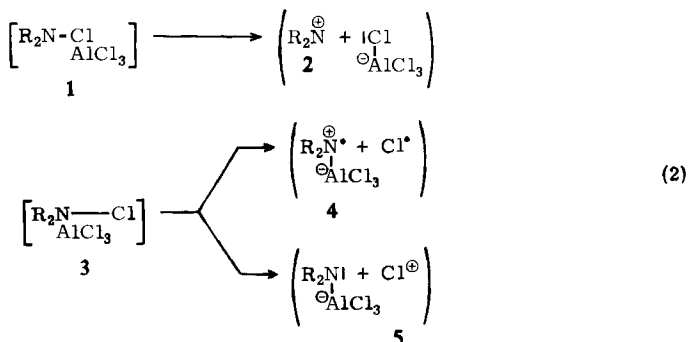
7) P. Gagnaux, D. Janisc und B. P. Susz, Helv. chim. Acta **44**, 1023, 1322 (1958).

8) P. Gagnaux und B. P. Susz, Helv. chim. Acta **44**, 1128 (1961).

Für Einelektronen-Übergänge werden aromatische Kation-Radikale, z. B.  $C_6H_6^{\oplus}$ , postuliert<sup>9)</sup>, die sich bei höheranellierten Aromaten in konzentrierter Schwefelsäure<sup>10-12)</sup> oder mit Lewis-Säuren wie Aluminiumchlorid<sup>13-15)</sup> in Lösungsmitteln wie Nitroalkanen<sup>16)</sup> nachweisen lassen.

## B. Konkurrenz-Reaktionen: Kern-Chlorierung und Hofmann-Löffler-Cyclisierung

In Analogie zu den in l. c.<sup>3)</sup> diskutierten Spaltungsmöglichkeiten protonierter N-Chlor-dialkylamine sollte die N—Cl-Bindungs-Polarität je nach der Struktur der Aluminiumchlorid-Addukte (1, 3) entweder durch die Stickstoff-Kationen (2, 4) oder durch die Chlor-Kationen (5) repräsentiert werden.



Die Konkurrenz zwischen Kern-Dialkylaminierung (2, 4) und Kern-Chlorierung entscheiden die bereits vorhandenen Benzol-Substituenten: Elektronenliefernde Substituenten führen im allgemeinen zur Dialkylaminierung, elektronenanziehende unterbinden diese oder bedingen Chlorierung (vgl. Tab. 1). Oft läßt bereits die Änderung nur einer Reaktionsbedingung die Kern-Dialkylaminierung in Kern-Chlorierung umschlagen (Tab. 2):

Tab. 2. Kern-Dimethylaminierung und Kern-Chlorierung bei Benzol, Anisol und Chlorbenzol unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Ausbeuten bezogen auf N-Chlor-dimethylamin)

Reaktionsbedingungen	Benzol		Anisol		Chlorbenzol	
	% ArNR <sub>2</sub>	% ArCl	% ArNR <sub>2</sub>	% ArCl	% ArNR <sub>2</sub>	% ArCl
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Δ (Verfahren A <sup>3)</sup> )	78	0	0	0	19	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /hν (Verfahren B <sup>2)</sup> )	78	0	0	57	4	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /FeSO <sub>4</sub> + K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	25	—	—	—	—
AlCl <sub>3</sub> /Δ	17	0	—	—	—	—
AlCl <sub>3</sub> /hν	0	50	—	—	—	—
AlCl <sub>3</sub> -RNO <sub>2</sub> /Δ (Verfahren C)	90	0	0	67	0	34

<sup>9)</sup> J. Q. Adams und W. S. Nicksie, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4355 (1962); W. A. Waters, J. chem. Soc. [London] **1948**, 727; für eine allgemeine Diskussion vgl. R. Stewart, Oxidation Mechanisms, Benjamin, New York 1964.

<sup>10)</sup> H. Kon und M. S. Blois, J. chem. Physics **28**, 743 (1958).

<sup>11)</sup> S. I. Weissman und E. de Boer, J. chem. Physics **26**, 963 (1957).

<sup>12)</sup> C. McLean und J. H. van der Waals, J. chem. Physics **27**, 827 (1957).

<sup>13)</sup> J. M. Hirshon, D. M. Gardner und G. K. Fraenkel, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4115 (1953).

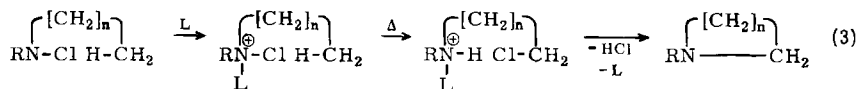
<sup>14)</sup> J. J. Rooney und R. C. Pink, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 142.

<sup>15)</sup> G. E. Blomgren und J. Kommandeur, J. chem. Physics **35**, 1636 (1961).

<sup>16)</sup> H. M. Buck, W. Bloemhoff und L. J. Oosterhoff, Tetrahedron Letters [London] **1960**, 9/5.

So isolierten wir beispielsweise aus Benzol und *N*-Chlor-dimethylamin mit Aluminiumchlorid nach Erhitzen nur noch 17% Dimethylanilin (Versuch 3), nach Bestrahlen dagegen ausschließlich 50% Chlorbenzol<sup>2)</sup>, während bei stöchiometrischem Radikalbildner-Zusatz je 25% Dimethylanilin und Chlorbenzol entstehen<sup>3)</sup>. Anisol, das nach Verfahren A nicht reagiert und dort als Lösungsmittel die Ausbeute steigert, liefert nach B 57% und nach C 67% Chloranisol (Versuch 16). Chlorbenzol wird nach Verfahren A zu 19% aminiert, bei Verfahren B konkurrieren bei geringer Gesamtausbeute Chlorierung und Aminierung, und nach Verfahren C entstehen ausschließlich *o*- und *p*-Dichlorbenzol im Verhältnis 38:62 (Versuch 15). Dasselbe Isomerenverhältnis (38:62) erhielten wir aus der vergleichshalber durchgeführten Chlorierung von Chlorbenzol mit Chlor in Gegenwart von Aluminium-Amalgam<sup>17)</sup>. Damit wird für die Kern-Chlorierung von Chlorbenzol durch *N*-Chlor-dialkylamine nach Verfahren C ein elektrophiler Substitutionsmechanismus nahegelegt, entsprechend der in 5 angedeuteten Spaltung.

Daneben kann auch die Hofmann-Löffler-Cyclisierung<sup>18)</sup> als Konkurrenz-Reaktion auftreten.



Untersuchungen über *N*-Chlor-dialkylamine in heißer konzentrierter Schwefelsäure<sup>3)</sup> hatten gezeigt, daß der Oxydationswert bei Alkylresten höherer Gliederzahl abnimmt. Diesem Befund entsprechen nach Tab. 3 sinkende Ausbeuten der Kern-Dialkylaminierung von *N*-Chlor-dimethylamin bis *N*-Chlor-dibutylamin; dagegen liefert *N*-Chlor-piperidin bis zu 65% *N*-Phenyl-piperidin.

Tab. 3. Dialkylaminierung von Benzol mit verschiedenen *N*-Chlor-dialkylaminen nach Verfahren A, B und C (Ausbeuten (in %) bezogen auf R<sub>2</sub>NCl)

<i>N</i> -Chlor-dialkylamin	Verfahren A <sup>3)</sup>	Verfahren B <sup>2)</sup>	Verfahren C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCl	81	78	90 (Versuch 7)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCl	31	—	29 (Versuch 19)
( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NCl	2	—	1 (Versuch 20)
( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NCl	0 <sup>a)</sup>	—	0 <sup>b)</sup> (Versuch 21)
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> NCl	65	—	45 (Versuch 22)

a, b) Hier werden statt dessen 71 (a) und 76% (b) *N*-Butyl-pyrrolidin isoliert.

Die Ursache dieser ungeklärten Ausbeuteabnahme liegt — zumindest bei *n* = 3 — in der Hofmann-Löffler-Cyclisierung offenkettiger Amine, die als intramolekulare und innerhalb weniger Minuten ablaufende Radikal-Kette vor der mehrstündigen Kern-Dialkylaminierung bevorzugt ist.

Die Umsetzung von *N*-Chlor-dibutylamin mit Aluminiumchlorid, die 76% *N*-Butyl-pyrrolidin ergibt und nur in Nitroalkanen als Reaktionsmedium gelingt (Versuch 21), ist zugleich die erste mit einer Lewis-Säure L<sup>19)</sup> durchgeführte Hofmann-Löffler-Cyclisierung.

<sup>17)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 5/3, S. 654, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.

<sup>18)</sup> M. E. Wolff, Chem. Reviews 63, 55 (1963).

<sup>19)</sup> Einschränkung sei darauf hingewiesen, daß aus Aluminiumtrichlorid und primären oder sekundären Nitroalkanen Chlorwasserstoff entwickelt wird und daher eine Gleichgewichtskonzentration an HAlCl<sub>4</sub> nicht auszuschließen ist.

### C. Zusammenfassung: Leistungsfähigkeit und Reaktionsablauf der Kern-Dialkylaminierung

Die einstufige Kern-Dialkylaminierung durch *N*-Chlor-dialkylamine gelingt nach drei verschiedenen Verfahren A<sup>3)</sup>, B<sup>2)</sup> und C.



Unter den jeweils für Benzol ausgearbeiteten optimalen Bedingungen wurden die in Tab. 4 zusammengestellten *N,N*-Dialkyl-arylamino-Ausbeuten erzielt.

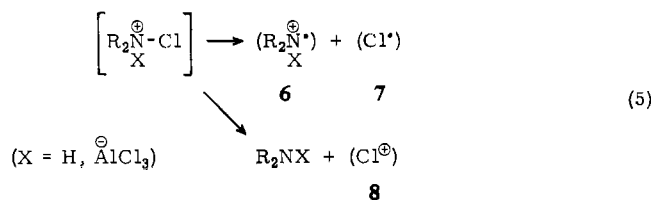
Tab. 4. Ausbeuten der Kern-Dialkylaminierung aromatischer Verbindungen nach Standard-Ansätzen der Verfahren A, B und C (Ausbeuten bezogen auf *N*-Chlor-dimethylamin)

Aromatische Verbindung	Verfahren A	Ausbeuten (%) Verfahren B	Verfahren C
Benzol	81	78	90
Toluol ( <i>o</i> : <i>m</i> : <i>p</i> )	80 (7:42:31)	65 (6:34:25)	54 (7:15:32)
tert.-Butylbenzol	—	58	47
Naphthalin	21	20	32
Dimethylanilin	—	—	21
Chlorbenzol	19	4	—

Geeignet sind aromatische Verbindungen, gegebenenfalls mit Substituenten 1. Ordnung, die durch Säuren nicht verändert werden. In einzelnen Fällen ist Kern-Chlorierung bevorzugt (Tab. 2). Bei der Amin-Komponente sinken die Ausbeuten mit wachsender Gliederzahl der Alkylreste (Tab. 3), da unter den Reaktionsbedingungen die Hofmann-Löffler-Cyclisierung konkurrieren kann. Vorteile gegenüber herkömmlichen Methoden könnte die Kern-Dialkylaminierung für eine Gewinnung säurestabiler *N*-Aryl-Ringamine, wie z. B. *N*-Phenyl-piperidin (Tab. 3) bieten.

Einen elektrophilen Reaktionsablauf der Kern-Dialkylaminierung machen die in der Reihe Chlorbenzol, Benzol, Toluol steigenden relativen *RG*-Konstanten<sup>3)</sup> wahrscheinlich. Unbeantwortet bleibt dagegen, da die Inhomogenität der Reaktionsmischungen beweisende kinetische Messungen nicht zuläßt, die Frage nach dem detaillierten Reaktionsmechanismus der Kern-Dialkylaminierung. Vermutlich liegt eine ionisch-radikalische Substitutionsreaktion vor: Den ionischen Charakter würden die unterschiedlichen *RG*-Konstanten<sup>3)</sup>, die Salz-Effekte<sup>3)</sup>, die Unempfindlichkeit der Reaktion gegen Radikalfänger<sup>3)</sup> und die andersartige Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei stöchiometrischem Radikalbildner-Zusatz<sup>3)</sup> betonen. Der radikalische Charakter würde demgegenüber durch die mögliche photolytische Reaktionsführung<sup>2)</sup> und die Konkurrenz der nachweislich radikalischen<sup>18)</sup> Hofmann-Löffler-Cyclisierung angezeigt. Blindversuche ergaben, daß aus *N*-Chlor-dialkylaminen unter den Reaktionsbedingungen freie Radikale nicht entstehen<sup>3)</sup>.

Den vorstehenden Befunden würde ein Dialkylaminium-Kation-Radikal (6) als substituierendes Agens gerecht, während die Chlor-Kationen (8) die als Nebenreaktion beobachtete Kern-Chlorierung bewirken könnten.



Die nicht frei auftretenden Chlor-Atome (7) entsprächen hier dem formalen Redox-Vorgang zwischen aromatischer Verbindung und *N*-Chlor-dialkylammonium-Salz.

Trotz der präparativen und mechanistischen Ansatzpunkte wird die Kern-Dialkylaminierung aromatischer Verbindungen von uns nicht weiter bearbeitet werden.

Dem Direktor des Institutes für Anorganische Chemie, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg sind wir für die Unterstützung der vorstehenden Arbeiten zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Huisgen und Herrn Priv.-Doz. Dr. C. Rüchardt danken wir für Diskussionsbemerkungen. Bei der experimentellen Durchführung der hier nicht im einzelnen aufgeführten Reihenversuche waren die Herren D. Kügele, J. Perzmaier und H. J. Haury behilflich.

## Beschreibung der Versuche

*N*-Chlor-dimethylamin, *N*-Chlor-diäthylamin, *N*-Chlor-dipropylamin, *N*-Chlor-dibutylamin und *N*-Chlor-piperidin gewannen und analysierten wir, wie in l. c.<sup>3)</sup> beschrieben.

2-Nitro-isobutan wurde nach l. c.<sup>20)</sup> durch Kaliumpermanganat-Oxydation von *tert.*-Butylamin in 68-proz. Ausb. dargestellt.

*Versuch 1: Dimethylanilin und Chlorbenzol aus Benzol, N-Chlor-dimethylamin und Eisen(III)-chlorid:* 1 Mol Benzol, 0.125 Mol *N*-Chlor-dimethylamin und 0.3 Mol wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden 8 Stdn. bei 80° gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird auf Eis gegossen, alkalisiert und mit Wasserdampf destilliert. Mehrfache Extraktion des Destillates mit Methylenchlorid und nachfolgende fraktionierte Destillation liefert ein Reaktionsprodukt, dessen gaschromatographische Analyse 9% Dimethylanilin und 9% Chlorbenzol (bez. auf *N*-Chlor-dimethylamin) ergibt.

$C_8H_{11}N$  (121.2) Ber. N 11.56 Gef. N 11.29

*Versuch 2: Dimethylanilin aus Benzol, N-Chlor-dimethylamin und Eisen(III)-chlorid in 1-Nitro-propan:* 1 Mol Benzol, 0.25 Mol *N*-Chlor-dimethylamin und 0.375 Mol wasserfreies Eisen(III)-chlorid werden in 1 Mol 1-Nitro-propan 8 Stdn. bei 80° gerührt. Das analog Versuch 1 gewonnene Rohprodukt enthält nach gaschromatographischer Analyse 15% Dimethylanilin.

*Versuch 7: Dimethylaminierung von Benzol:* 0.25 Mol *N*-Chlor-dimethylamin werden bei 0° unter Rühren zur Mischung aus 1 Mol Benzol, 0.375 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid und 1 Mol Nitromethan getropft. Nach 5 Stdn. Rühren bei 80° wird abgekühlt, auf Eis gegossen, mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. 4 malige Extraktion des Destillates mit Methylenchlorid, Trocknen des Extraktes über Calciumchlorid und fraktionierte Destillation ergeben 90% Dimethylanilin mit Sdp.<sub>10</sub> 63°. Das Produkt wurde gaschromatographisch identifiziert.

$C_8H_{11}N$  (121.2) Ber. N 11.56 Gef. N 11.74

Unter den Bedingungen von Versuch 7 wurden die folgenden Umsetzungen durchgeführt:

Toluol (*Versuch 10*) ergibt nach 4 Stdn. Erhitzen auf 110° 54% Dimethyltoluidine, Sdp.<sub>11</sub> 88–92°.

$C_9H_{13}N$  (135.2) Ber. N 10.36 Gef. N 10.40

*tert.*-Butylbenzol (*Versuch 11*) läßt sich durch 4 Stdn. Erhitzen auf 110° zu 47% Dimethylamino-*tert.*-butylbenzolen umsetzen; Sdp.<sub>10</sub> 125°.

$C_{12}H_{19}N$  (177.3) Ber. N 7.90 Gef. N 8.05

<sup>20)</sup> N. Kornblum, R. J. Clutter und W. J. Jones, J. Amer. chem. Soc. 78, 4003 (1956).

*Naphthalin* (Versuch 12) liefert nach 5 Stdn. Erhitzen auf 100° 32% *Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin*; Sdp.<sub>11</sub> 120–145° (mit Naphthalin). Nach Säulenfiltration über basisches Aluminiumoxyd (Woelm/I) wurde das *Pikrat* mit Schmp. 145–146° (Äthanol) (Lit.<sup>21</sup>): 145° isoliert.

*Dimethylanilin* (Versuch 13) ergibt nach 8 Stdn. bei 100° 21% *1,4-Bis-dimethylamino-benzol* mit Sdp.<sub>10</sub> 120°. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (164.2) Ber. N 17.02 Gef. N 16.36

Daneben wurden nach gaschromatogr. Analyse 4% *Chlordimethylaniline* erhalten.

*Diäthylanilin* (Versuch 14) liefert 17% *1-Dimethylamino-4-diäthylamino-benzol* und 2% *Chlordiäthylaniline*; Sdp.<sub>10</sub> des Gemisches 130–140°. Die Produkte ließen sich mit Hilfe von Vergleichssubstanzen gaschromatogr. identifizieren.

*Chlorbenzol* (Versuch 15) ergibt nach 10 Stdn. bei 110° 34% *o/p-Dichlor-benzole*; Sdp.<sub>10</sub> 50–60°. Das gaschromatogr. bestimmte Isomerenverhältnis beträgt *o/p* = 1:1.6.

*Anisol* (Versuch 16) liefert nach 10 Stdn. bei 110° 67% *Chloranisoole*; Sdp.<sub>10</sub> 85°.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClO (142.2) Ber. C 59.16 H 4.97 Gef. C 59.26 H 4.97

*Versuch 17: Bestimmung der Isomerenverhältnisse bei der Dimethylaminierung von Toluol nach Verfahren C:* Die Umsetzung wurde, wie bei Verfahren A<sup>3)</sup> beschrieben, durchgeführt.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N (135.2) Ber. N 10.36 Gef. N 9.88

Das Gaschromatogramm bestätigt mit einem Verhältnis *o/m + p* = 14 : 86 die IR-spektroskopisch ermittelten Werte (14 : 27 : 59).

*Versuch 18: Messung der Chlorwasserstoff-Entwicklung aus Aluminiumchlorid und 1-Nitropropan:* Lösungen von *Aluminiumchlorid* in *1-Nitropropan* wurden bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung auf 80° erhitzt (stärkeres Erhitzen läßt nitrose Gase entstehen). Die entstandene Chlorwasserstoff-Menge ließ sich in vorgelegter Natronlauge acidimetrisch titrieren.

1. Messung: 13.4 mMol AlCl<sub>3</sub> in 10 ccm 1-Nitropropan entwickelten in 1.5 Stdn. 27.2 mMol Chlorwasserstoff, entsprechend 2.03 Mol HCl/Mol AlCl<sub>3</sub>.

2. Messung: 7.4 mMol AlCl<sub>3</sub> in 10 ccm 1-Nitropropan entwickelten in 1.5 Stdn. 13.85 mMol Chlorwasserstoff, entsprechend 1.87 Mol HCl/Mol AlCl<sub>3</sub>.

Eine Isolierung reiner Reaktionsprodukte aus den verharzten Ansätzen mißlang. Zugabe von *N-Chlor-dimethylamin* und abermaliges Erhitzen ließen keinen weiteren Chlorwasserstoff entstehen.

*Versuche 19–22: Dialkylaminierung von Benzol mit N-Chlor-diäthylamin, -dipropylamin, -dibutylamin und -piperidin:* Die Umsetzungen wurden nach dem Ansatz des Versuchs 7 vorgenommen. Man gewinnt so aus *N-Chlor-diäthylamin* 29% *Diäthylanilin* mit Sdp.<sub>10</sub> 95–98° und 3% *Chlorbenzol* (nach gaschromatogr. Analyse).

*N-Chlor-dipropylamin* liefert lediglich 1% *Dipropylanilin* mit Sdp.<sub>10</sub> 110–115°, das gaschromatogr. identifiziert wurde.

*N-Chlor-dibutylamin* liefert nach 1stdg. Erhitzen auf 80° 76% *N-Butylpyrrolidin* mit Sdp.<sub>10</sub> 50°.

C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N (127.2) Ber. N 10.99 Gef. N 10.98

*N-Chlor-piperidin* ergibt 45% *N-Phenylpiperidin*; Sdp.<sub>10</sub> 121°.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N (161.3) Ber. N 8.69 Gef. N 8.88

Die Aufnahme der *Gaschromatogramme* erfolgte in einem Perkin-Elmer-Fraktometer mit elektronischem Kompensographen (I. c.<sup>3)</sup>).

<sup>21)</sup> Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie, Bd. XII, S. 1221, 4. Aufl., Berlin 1929.