

Siegfried Hünig, Helmut Quast, Walter Brenninger und Edeltraud Schmitt

Notiz über eine einfache Synthese von Tetramethyl-*p*-phenylendiamin

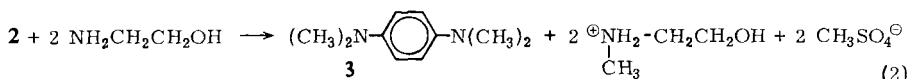
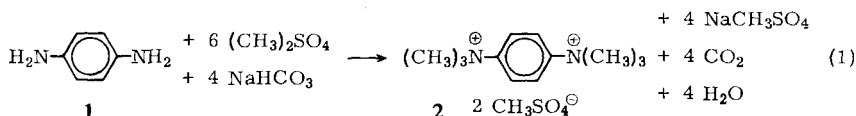
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Februar 1969)

Für Untersuchungen auf dem Gebiet der Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe¹⁾ und stabiler Radikalkationen²⁾ gewinnt Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (**3**) steigende Bedeutung.

Dennoch existiert für **3** bis heute keine bequeme und ergiebige Synthese³⁾. Die alten Verfahren, Methylierung von *p*-Phenylendiamin (**1**) mit Methyljodid und Silberoxid⁴⁾, mit Methanol und Salzsäure bei 170–200°⁵⁾ (auch am *p*-Amino-dimethylanilin durchgeführt⁶⁾), sowie mit Formaldehyd und Ameisensäure⁷⁾, wurden erst kürzlich durch eine bessere Methode abgelöst: Alkylierung von **1** mit Natriumchloracetat und Decarboxylierung der Tetracarbonsäure bei 180°⁸⁾. Aber auch hier beträgt die Ausbeute, bezogen auf **1**, nur 28%, während bequem über 80% mit dem vorliegenden Verfahren zu erreichen sind, das zwei bekannte Methoden kombiniert.

*Schritt 1*⁹⁾: Erschöpfende Methylierung von Aminen mit Dimethylsulfat und Natriumhydrogencarbonat als puffernder Hilfsbase, wobei die Reaktion an der CO₂-Entwicklung verfolgt wird (Gl. 1). Das aus **1** entstehende *p*-Phenyl-bis-[trimethylammonium]-Dikation **2** wird vor der Verarbeitung zu **3** nicht isoliert, kann aber mit über 90% Ausbeute als Di-perchlorat abgeschieden werden.



1) G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.

2) A. R. Forrester, J. M. Hay und R. H. Thomson, Organic Chemistry of Stable Free Radicals, Academic Press, New York 1968.

3) E. Uhlig und D. Herrmann, J. organomet. Chem. **14**, P 1 (1968).

4) A. W. Hofmann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **56**, 994 (1863); Jber. Fortschr. Chem. **1863**, 442.

5) R. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2978 (1903).

6) C. Wurster, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 522 (1879).

7) J. N. Ashley und W. G. Leeds, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2706.

8) J. R. Cox jr. und B. D. Smith, J. org. Chemistry **29**, 488 (1964).

9) S. Hünig, Chem. Ber. **85**, 1056 (1952).

Schritt 2¹⁰⁾: Entalkylierung (bevorzugt Entmethylierung) von quartären Ammonium-Salzen durch Erhitzen mit Äthanolamin (Gl. 2). Auf Zusatz von etwas Wasser destilliert das entstandene **3** mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch ab und fällt damit sofort rein an. Äthanolamin zur Entalkylierung von z. B. **2** ersetzt das früher verwendete wäßrige Ammoniak im Bombenrohr¹¹⁾.

Beschreibung der Versuche

*Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (3)*: In einem 2-*l*-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Blasenähler werden 54.0 g (0.5 Mol) gepulvertes *p*-Phenylendiamin¹²⁾, 310 g (3.7 Mol) Natriumhydrogencarbonat und 250 ccm Wasser gegeben. Unter Eiskühlung und Rühren werden 320 ccm (3.4 Mol) Dimethylsulfat¹³⁾ bei 18–22° Innentemp. während 40–80 Min. zutropft. Dabei entwickelt sich kräftig CO₂. Die Mischung wird vorübergehend schmutzig-violett und schließlich bräunlich. Nach beendetem Eintropfen wird 1 Stde. bei 20–25° weitergerührt. Danach steigert man die Temp. innerhalb von 10 Min. auf 60–65°. Wenn bei dieser Temp. die Gasentwicklung weitgehend abgeklungen und damit das überschüss. Dimethylsulfat zerstört ist (hier Abzweigung für **2**), versetzt man mit 250 ccm Wasser, kühlt im Eisbad rasch auf 20–25° ab und gibt 100 ccm Äthanolamin¹³⁾ zu. Der dünne Kristallbrei wird aufbewahrt und die Apparatur – ohne vorherige Reinigung – wieder zusammengesetzt. Zwischen Tropftrichter mit möglichst großer Stopfenbohrung und Kolben wird ein absteigender Intensivkühler angebracht.

Nach Beschicken des Kolbens mit 200 ccm Äthanolamin wird im Ölbad unter Rühren auf 140° Innentemp. geheizt. Durch den Tropftrichter läßt man in Portionen den Kristallbrei einlaufen. Durch Umschütteln des Kristallbreies vor dem Einfüllen und Zugabe von jeweils nur 40–50 ccm in den Tropftrichter läßt sich eine Verstopfung des Hahnes vermeiden (es kann mit einem dünnen Draht nachgeholfen werden). Bei 230–240° (Bad) wird die Zugabe des Kristallbreies so geregelt, daß sich die Innentemp. bei 120–140° hält. Nach 50–80 Min. ist die Zugabe beendet, während der Wasser und ein Öl abdestillieren. Man spült den Tropftrichter mit 100–150 ccm Wasser nach und gibt 50 ccm Äthanolamin zu, wenn die Innentemp. 160° erreicht hat. Bei mäßigem Destillieren wird 20 Min. bei 160–170° gehalten. Danach fügt man 50 ccm Wasser durch den Tropftrichter zu, wodurch eine kräftige Wasserdampfdestillation einsetzt. Bei 230–240° (Bad) und 120–140° Innentemp. wird in Portionen von je 50 ccm so lange Wasser zugegeben, bis mit dem Wasserdampf kein Öl mehr übergeht (insgesamt 800–1000 ccm Wasser). Das Destillat wird auf etwa 20° abgekühlt. Dabei erstarrt das Öl zu farblosen Krusten, die nach Absaugen zerrieben, erneut abgesaugt und viermal mit je 50 ccm Eiswasser gewaschen werden. Über Kieselgel i. Vak. getrocknet erhält man 67–72 g (82–88%) praktisch analysenreines **3** als farblos glänzende Schuppen vom Schmp. 51°.

p-Phenylen-bis-[trimethylammonium]-diperchlorat und -didid: Die Reaktionsmischung wird mit 250 ccm Wasser und 10 g A-Kohle versetzt, 10 Min. gerührt, filtriert und das Filter mit Wasser nachgewaschen. In das Filtrat (800 ccm) werden langsam 183 g (1.3 Mol) NaClO₄·H₂O unter Rühren eingetragen, 1 Stde. weitergerührt und 2 Tage auf 0° abgekühlt.

¹⁰⁾ S. Hünig und W. Baron, Chem. Ber. **90**, 395 (1957).

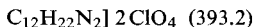
¹¹⁾ J. Pinnow, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1401 (1899).

¹²⁾ Es wurde technisches *p*-Phenylendiamin der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, verwendet.

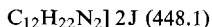
¹³⁾ Durch Vakuumdestillation gereinigt.

Es wird abgesaugt, mit 130 ccm 2*n* NaClO₄, zweimal mit je 200 ccm Aceton und einmal mit 200 ccm Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 184.5 g (94%). Aus Wasser/Äthanol farblose Kristalle¹⁴⁾. Die trockenen Kristalle sind zwar unempfindlich gegen Schlag und Reiben, sie verpuffen jedoch heftig beim Erhitzen auf ca. 300°.

NMR (Dimethylsulfoxid, TMS intern = 0): δ 3.68 ppm (s, 18 H); 8.25 ppm (s, 4 H).



Analog erhält man 123.5 g *Dijodid* und nach Einengen der Mutterlauge und Zusatz von 80 g (0.53 Mol) *NaJ* weitere 86.0 g, Ausb. 94%. Aus Wasser/Äthanol farblose Kristalle¹⁴⁾. Das NMR-Spektrum stimmt mit dem des Diperchlorats überein.



¹⁴⁾ Wegen Sublimation und Zersetzung beim Erhitzen ist der Schmelzpunkt nicht definiert, vgl. l. c.⁷⁾, und *S. F. Torf* und *N. V. Khromov-Borisov*, *J. allg. Chem. (russ.)* **30**, 1798 (1960), *C. A.* **55**, 7326 (1961); *N. A. Zakharova* und *N. V. Khromov-Borisov*, *J. allg. Chem. (russ.)* **30**, 1805 (1960), *C. A.* **55**, 7326 (1961).