

Fritz Knoll und Ulrich Krumm

## Reaktionen des Dimethyl-chlormethyl-amins mit Lewis-Säuren und -Basen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 14. August 1970)



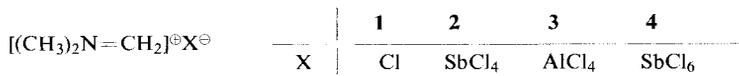
Dimethyl-chlormethyl-amin,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{Cl}$ , bildet mit  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  die komplexen Dimethyl-methylen-ammonium-Salze  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{AlCl}_4$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{SbCl}_4$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{SbCl}_6$ . Die Struktur des Kations wird mit Hilfe der Protonenresonanz gedeutet. — Schwache Basen, wie Dimethylsulfid und Triphenylphosphin, reagieren nicht mit dem  $\alpha$ -Chlor-amin. Tributylphosphin addiert sich jedoch glatt zum Phosphoniumchlorid  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ . — Starke Basen ( $\text{p}K_a$ -Wert oberhalb von 10) wirken deprotonierend. Dabei werden aus einer Anzahl von Reaktionsprodukten als Hauptbestandteile 1.2-Bis-dimethylamino-äthylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Bis-dimethylamino-methan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , und Dimethylamin identifiziert. — Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### The Reaction of Dimethyl(chloromethyl)amine with Lewis-Acids and -Bases

Dimethyl(chloromethyl)amine,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{Cl}$ , forms with  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ , and  $\text{SbCl}_5$  the complex dimethyl(methylene)ammonium salts  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{AlCl}_4$ ,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{SbCl}_4$ , and  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{SbCl}_6$ . The structure of the cation is elucidated with the help of the  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra. — Weak bases such as triphenylphosphine and dimethylsulfide do not react with the  $\alpha$ -chloroamine. Nevertheless tributylphosphine adds easily to give the phosphonium chloride  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ . — Strong bases ( $\text{p}K_a$ -values above 10) subtract a proton. Out of the variety of products formed, 1,2-bis(dimethylamino)ethylene,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , bis(dimethylamino)methane,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , and dimethylamine can be identified. — The reaction-mechanism is discussed.



Das nach *Böhme*<sup>1)</sup> aus Bis-dimethylamino-methan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , und organischen Säurechloriden leicht zugängliche Dimethyl-chlormethyl-amin (**1**) reagiert, in Methylenchlorid suspendiert, mit  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SbCl}_5$  zu den komplexen Salzen **2–4**.



Leitfähigkeitsmessungen bestätigen den Ionencharakter der Verbindung **4** in Nitromethan (Tab. 1 und 4).

<sup>1)</sup> H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).

Tab. 1. Vergleich der Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Salze in Nitromethan bei unendlicher Verdünnung ( $\lambda_{\infty}$ )

Verbindung	$\lambda_{\infty}$
<b>4</b>	126.0
Tetramethylammonium-nitrat	125.0 <sup>2)</sup>
Triäthylammonium-pikrat	120.0 <sup>2)</sup>
Diäthylammonium-jodid	119.5 <sup>2)</sup>
Äthylammonium-jodid	117.2 <sup>2)</sup>

Selbst das  $\alpha$ -Halogenamin **1** ist nach *Böhme*<sup>3,4)</sup> als Salz aufzufassen.

Von **1** nach **4** fortschreitend sind die Salze zunehmend in Acetonitril löslich. Die Protonenresonanzspektren solcher Lösungen zeigen, wie aus Tab. 2 sowie der Abbild. zu entnehmen ist, einige Besonderheiten.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\tau$ -Werte) der Salze **1**—**4**, gemessen in Trideutero-acetonitril bei 38° gegen TMS als internen Standard

Typ A <sub>6</sub> M <sub>2</sub> X	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
CH <sub>3</sub> -Multiplett	6.39	6.35	6.34	6.33
CH <sub>2</sub> -Multiplett	1.99	2.16	2.18	2.19
$J_{H_2, H_3}$	1.2 Hz	1.2 Hz	1.25 Hz	1.25 Hz
$J_{N, H_3}$	1.7 Hz	1.7 Hz	1.70 Hz	1.70 Hz
$J_{N, H_2}$	?	?	2.00 Hz	2.00 Hz

zunehmende Deutlichkeit der Aufspaltung →

Jede Methyl-Signalgruppe setzt sich aus drei gleich starken, eng beieinanderliegenden Triplets mit einem jeweiligen Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 1 zusammen, aus denen man zwei Kopplungskonstanten gewinnen kann.

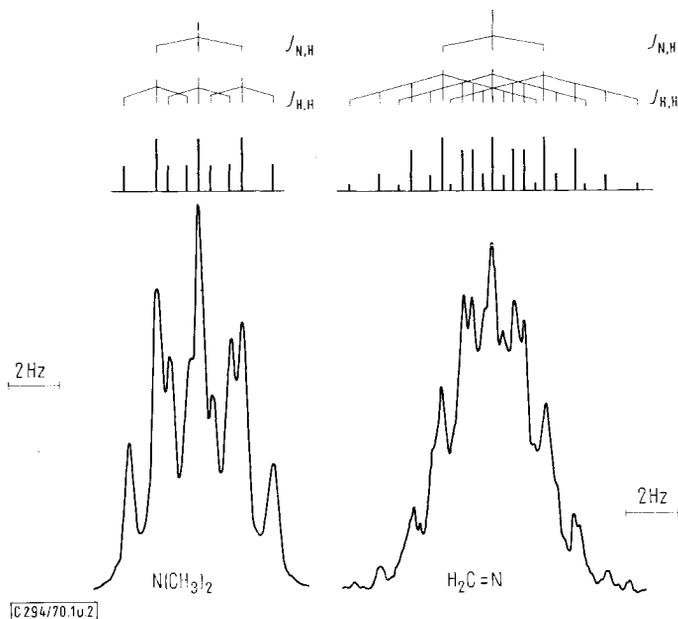
Die Methylen-Signalgruppen lassen deutlich die Septettstruktur mit Triplettuntergrund erkennen. Hieraus ergeben sich wiederum zwei Kopplungskonstanten. Die beiden Signalgruppen gemeinsame Kopplung entspricht der Methyl-Methylenwechselwirkung. Die zusätzlichen Aufspaltungen werden durch das Stickstoffatom ( $I = 1$ ) hervorgerufen. Normalerweise beobachtet man eine Wechselwirkung dieser Art nicht, weil das Quadrupolmoment des <sup>14</sup>N-Kerns im Magnetfeld die Relaxationszeit  $T_1$  verkürzt. Wird jedoch das Quadrupolmoment durch einen elektrischen Feldgradienten kompensiert, etwa indem das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur quartären Bindung herangezogen wird, so sind die Stickstoffkopplung sowie ein Informationsaustausch über das Stickstoffatom hinweg beobachtbar. Als Beispiele können Tetraalkylammonium-Salze und Alkylisonitrile<sup>5)</sup> genannt werden.

<sup>2)</sup> Zahlenwerte und Funktionen (Landolt-Börnstein), 6. Aufl., Bd. II, Teil 7, S. 373—377, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen 1960.

<sup>3)</sup> *H. Böhme* und *W. Krause*, Chem. Ber. **84**, 170 (1951).

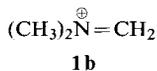
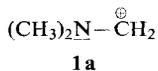
<sup>4)</sup> *H. Böhme*, *E. Mundlos* und *O. E. Herboth*, Chem. Ber. **90**, 2003 (1957).

<sup>5)</sup> *J. W. Emsley*, *J. Feeney* und *L. Sutcliffe*, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2. Aufl., Bd. II, S. 1040, Pergamon Press Ltd., London-New York-Paris 1968.



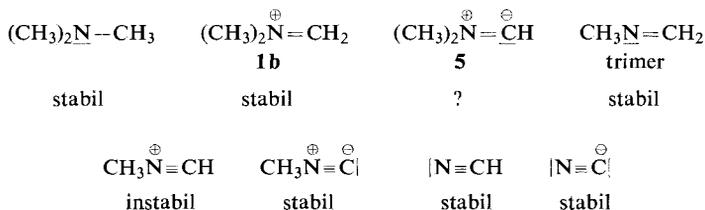
$^1\text{H-NMR}$ -Methyl- (links) und -Methylen-Signal (rechts) von  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]\text{SbCl}_6$  (**4**), stark gedehnt in Acetonitril- $\text{d}_3$

Daraus ergeben sich wichtige Rückschlüsse auf die Struktur der Kationen **1–4**, für die auf Grund der Kopplungsbilder nur monomere Anordnungen zu diskutieren sind.



**1a** und **1b** können mesomere Grenzformeln sein. Die Kernresonanzspektren favorisieren eindeutig **1b**, wenngleich auch mehr oder weniger deutlich in Abhängigkeit vom Anion. Folgerichtig muß das Kation als alkylierte Schiffsche Base angesprochen werden.

Betrachtet man die homologe Reihe der Verbindungen vom Trimethylamin über Schiffsche Base und Isonitril zum Cyanid-Ion, so ist lediglich die Verbindung **5** in ihrer Existenz noch zweifelhaft. Sie könnte aus **1b** durch Deprotonierung hervorgehen.



Da die Deutlichkeit der Aufspaltungsbilder im Kernresonanzspektrum beim Übergang von der Verbindung **4** nach **1** und allgemein bei höheren Temperaturen abnimmt, muß in diesen Fällen möglicherweise die Struktur **1a** an Gewicht gewinnen. Nur das Carbonium-Ion **1a** erlaubt Reaktionen mit Lewis-Basen.

Schwache Basen werden kaum mit dem freien Elektronenpaar des  $\alpha$ -Stickstoffatoms konkurrieren können. Basen mit vergleichbaren  $pK_a$ -Werten werden möglicherweise zu Additionsreaktionen neigen. Von starken Basen wird man sich die Deprotonierung desamins **1** versprechen, die bei den analogen  $\alpha$ -Halogen-äthern und Thioäthern zu den entsprechenden Carbenen führt<sup>6)</sup>.

Ein Aminocarbon könnte sich im Sinne der Grenzstruktur **5** stabilisieren.



Die in der Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse entsprechen vollkommen dem vorausgesagten Reaktionsverhalten.

Die Verbindung **1** reagiert nicht mit Basen, deren  $pK_a$ -Werte unterhalb von 6 liegen. Addukte mit entsprechender Salzstruktur sind bis zu einem  $pK_a$ -Wert von 10 der eingesetzten Base stabil. Stärkere Basen deprotonieren die Verbindung **1**.

Tab. 3. Reaktivität von **1** mit Lewis-Basen in Acetonitril und  $pK_a$ -Werte nach *Arnett*<sup>7)</sup>

Base	$pK_a$ -Wert	Reaktivität
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	-5.25	keine
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	+2.73	keine
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	+5.29	keine
$4\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	+6.11	Addition <sup>8)</sup>
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$	+8.43	Addition
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	+9.76	Addition <sup>8)</sup>
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	+10.76	Deprotonierung
$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$	+ --. --	Deprotonierung
$\text{CH}_3\text{Li}$	+ --. --	Deprotonierung

Im Additionsbereich wird dabei als neue Verbindung das Tributyl-dimethylaminomethyl-phosphoniumchlorid,  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ , isoliert. Dieses Salz läßt sich mit den starken Basen  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{LiCH}_3$  nicht in das entsprechende Phosphorylid,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , überführen.

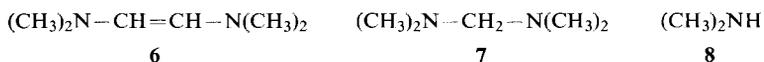
Man erhält dabei das Phosphin zurück, während der Aminrest in der gleichen Weise deprotoniert wird, wie man es auch bei der Einwirkung von Triäthylamin auf die Verbindung **1** beobachtet. Fast das gesamte Chlor fällt als Alkalichlorid bzw. als Hydrochlorid an. Hauptprodukte sind, unabhängig von der Basenstärke des depro-

<sup>6)</sup> U. Schöllkopf und G. J. Lehmann, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 165.

<sup>7)</sup> E. M. Arnett, Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 1, 276, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London-New York 1963.

<sup>8)</sup> H. Böhme und M. Haake, Liebigs Ann. Chem. **705**, 147 (1967).

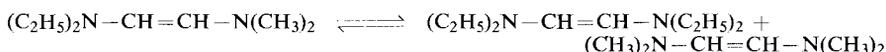
tonierenden Agens, die Verbindungen **6**, **7** und **8**, die etwa im Verhältnis 3 : 5 : 2 auftreten und mit authentischen Substanzen kernresonanzspektroskopisch identifiziert wurden.



Zu analogen Verbindungen des Sauerstoffs gelangte *Wittig*<sup>9)</sup> bei der Deprotonierung des Butyloxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorids.

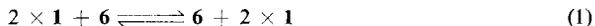
Somit hat sich nicht die erwartete Verbindung **5** gebildet, sondern deren Dimeres **6**.

**5** oder das entsprechende Aminocarben ist als Zwischenstufe nicht auszuschließen, weil unsymmetrisch substituierte 1.2-Bis-amino-äthylene zu symmetrischen äquilibrieren<sup>10)</sup>.



Es gelingt nicht, ein Aminocarben mit so typischen Carbenfängern wie Cyclohexen oder Triphenylphosphin nachzuweisen. Die Struktur **5** ist möglicherweise der Grund dafür.

Bei der Betrachtung der zusätzlich identifizierten Amine **7** und **8** müssen folgende Gleichgewichtsbeziehungen beachtet werden, die durch kernresonanzspektroskopische Kreuzungstests ermittelt wurden:



Daraus ergibt sich zunächst, daß die einzelnen Komponenten nur in Abwesenheit der Verbindung **1** getrennt nebeneinander nachgewiesen werden können.

Das Gleichgewicht (1), dessen typischer Säure-Basen-Charakter sofort verständlich wird, wenn man die Verbindung **6** als das Dimere der deprotonierten Verbindung **1** ansieht, ist nur für kurze Zeit (15 bis 20 Min. bei 21°) stabil. Danach zeigt sich im Kernresonanzspektrum neben den beiden breiten Signalbergen für die Dimethyl-amino-protonen und die CH<sub>2</sub>- bzw. CH-Gruppen eine an Schärfe und Intensität zunehmende neue Spektrallinie, die von einigen kleineren Satelliten begleitet ist. Dieses Signal wird dem Dimethylamin (**8**) zugehörig identifiziert.

Erstaunlicherweise gelingt es, mit einem Molekül **6** etwa 30 Kationen der Verbindung **1** zum Dimethylamin (**8**) umzuformen. Über die Reaktionsgleichung (3) ist damit auch das Auftreten des Methylendiamins **7** verständlich.

Die Verbindung **6** bietet dem Kation **1a** zwei Angriffsstellen. Zunächst könnte man dabei an die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome denken<sup>12)</sup>, andererseits

<sup>9)</sup> G. Wittig und W. Böll, Chem. Ber. **95**, 2526 (1962).

<sup>10)</sup> A. Halleux und H. G. Viehe, J. chem. Soc. [London] **C 1968**, 1726.

<sup>11)</sup> M. Masui, K. Fujita und H. Ohmori, Chem. Commun. **3**, 182 (1970).

<sup>12)</sup> N. Wiberg, Angew. Chem. **80**, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 766 (1968).



Tab. 4. Leitfähigkeitsmessungen des Hexachloroantimonats **4** in Nitromethan bei 0°

Konzentration		Spezif. Leitfähigkeit $\kappa \cdot 10^{-4} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2]$
[Mol/l] · 10 <sup>-3</sup>	$\sqrt{[\text{Mol/l}] \cdot 10^{-2}}$		
2.04	4.5	2.5	122.6
3.38	5.8	4.1	118.8
9.80	9.9	10.6	108.2
15.40	12.3	16.1	107.0
21.96	14.8	22.6	106.2
33.10	17.5	30.4	99.2
38.50	19.7	37.6	97.1
45.20	21.3	42.9	94.9

*Dimethyl-methylen-ammonium-tetrachloroantimonat*,  $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2\}/\text{SbCl}_4$  (**2**): Ausführung, wie beim Hexachloroantimonat beschrieben. 2.71 g (28.94 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{Cl}$  (**1**) ergeben mit 6.6 g (28.94 mMol)  $\text{SbCl}_3$  8.10 g (25.21 mMol, 87%) **2**, Zers.-P. 180°. Das Löslichkeitsverhalten entspricht dem des Hexachloroantimonats.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}[\text{SbCl}_4]$  (321.6) Ber. Cl 44.1 Sb 37.8 Gef. Cl 42.9 Sb 37.3

*Dimethyl-methylen-ammonium-tetrachloroaluminat*,  $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2\}/\text{AlCl}_4$  (**3**): 5.9 g (63.1 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{Cl}$  (**1**) werden in 200 ccm Methylenchlorid suspendiert, 8.4 g (63.0 mMol) doppelt sublimiertes  $\text{AlCl}_3$  zugegeben und 24 Stdn. gerührt. Dabei setzt sich ein gelbliches Öl ab, das bei  $-78^\circ$  zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Diese wird schnell vom kalten Lösungsmittel filtriert, mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 11.2 g (49.4 mMol, 78%), Schmp. 130°. Das Löslichkeitsverhalten entspricht völlig dem der Antimonsalze.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}[\text{AlCl}_4]$  (226.8) Ber. C 15.88 H 3.55 Al 11.88 Cl 62.50 N 6.17  
Gef. C 15.54 H 4.05 Al 12.45 Cl 62.40 N 6.92

Versuche, Dimethyl-chlormethyl-amin mit Dimethylsulfid, Triphenylphosphin und Pyridin in Acetonitril unter Normalbedingungen umzusetzen, bleiben ohne Erfolg. Man erhält die Ausgangskomponenten zurück.

*Tributyl-dimethylaminomethyl-phosphoniumchlorid*,  $\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}/\text{Cl}$ : 14.8 g (0.158 Mol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{Cl}$  (**1**) werden in etwa 200 ccm Benzol suspendiert und 32.2 g (40 ccm, 0.159 Mol)  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$  aus einer Fortunapipette langsam zugegeben. Nach 15 Stdn. hat sich das Halogenamin nahezu völlig aufgelöst. Jetzt wird filtriert, und 600 ccm absol. Äther werden dem Filtrat zugesetzt. Der ausfallende Niederschlag wird gesammelt, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 45.3 g (0.153 Mol, 96.5%) des äußerst hygroskopischen *Phosphoniumsalzes*, Schmp. 112—114°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{NP}[\text{Cl}]$  (295.9) Ber. C 61.20 H 11.95 Cl 12.00 N 4.73 P 10.40  
Gef. C 60.32 H 8.29 Cl 12.10 N 4.65 P 10.14  
Mol.-Gew. 267 (dampfdruckosmometrisch)

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von  $\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}/\text{Cl}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$ ,  $\tau$ -Werte (TMS interner Standard); Varian 56/60-Spektrometer

	(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P	CH <sub>2</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	J <sub>P,H</sub>
$\text{C}_6\text{D}_6$	8.83—9.33	8.00—8.83	7.00—7.50	5.70	7.58	6.5 Hz
$\text{CDCl}_3$	8.83—9.33	8.00—8.83	7.18—7.96	6.14	7.52	4.5 Hz
Fläche	9	: 12	: 6	: 2	: 6	

Die Verbindung ist gut in Dimethylformamid, Benzol, Acetonitril und Nitrobenzol, gering in Methylenchlorid, Chloroform sowie Essigester löslich und unlöslich in Petroläther und Äther. Auffällig ist die gute Löslichkeit sowohl in Benzol als auch in Acetonitril.

*Versuche zur Deprotonierung des Phosphoniumsalzes*

3.82 g (12.9 mMol)  $[(n-C_4H_9)_3PCH_2N(CH_3)_2]Cl$  in 200 ccm Äther werden mit 1.61 g (14.3 mMol)  $KOC(CH_3)_3 \cdot HOC(CH_3)_3$  50 Stdn. gerührt. Dann wird vom KCl abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Die einzelnen Fraktionen werden mit Hilfe der Kernresonanz untersucht. Die Identifizierung geschieht mit authentischen Substanzen, die der Meßprobe zugesetzt werden.

Fraktion 1: Sdp. bis 60°, Ätherphase mit folgenden zusätzlichen Signalen:  $\tau$  7.39 und 7.83 (Bis-dimethylamino-methan, 7),  $\tau$  7.53 (Dimethylamin, 8),  $\tau$  7.61 und 4.81 (1.2-Bis-dimethyl-amino-äthylen, 6).

Fraktion 2: Sdp.<sub>0,1</sub> 90–95°:  $(n-C_4H_9)_3P$ .

4.71 g (15.9 mMol)  $[(n-C_4H_9)_3PCH_2N(CH_3)_2]Cl$  in 100 ccm Äther werden bei –78° mit einer Lösung von 8.85 ccm  $LiCH_3$  (1.8 m) in 50 ccm Äther versetzt. Das freiwerdende Methan wird über Hg aufgefangen, ber. 357 ccm, gef. 330 ccm (94.7%).

Die Lösung enthält kernresonanzspektroskopisch neben den Signalen für Diäthyläther und Tributylphosphin noch folgende Peaks:  $\tau$  4.81 und 7.61 (6), 7.39 und 7.83 (7), 7.51 (8). Weitere Signale von geringer Intensität wurden nicht identifiziert.

*Deprotonierung des  $\alpha$ -Chlor-amins mit Triäthylamin:* 14.6 g (0.1512 Mol)  $(CH_3)_2NCH_2Cl$  (1) in 150 ccm absol. Acetonitril werden mit 15.3 g (20.9 ccm, 0.1512 Mol) Triäthylamin versetzt. Nach etwa 20 Min. färbt sich die Lösung gelb, nach weiteren 20 Min. ist das gesamte Halogenamin in Lösung gegangen. Langsam bildet sich dann ein feinkristalliner Niederschlag, der nach 18 Stdn. grobkristallin wird. Die Lösung zeigt jetzt eine rotbraune Farbe. Die Kristalle sind 17.3 g (82%) Triäthylamin-hydrochlorid. Die verbleibende Lösung enthält neben den Signalen von Triäthylamin und Acetonitril im Kernresonanzspektrum noch folgende Signale:  $\tau$  4.81 und 7.64 (6), 7.35 und 7.86 (7), 7.54 (8). Weitere Untergrundsignale wurden nicht identifiziert.

*Kreuzungstests zur Entstehung der Verbindungen 7 und 8*

*Gleichgewicht (1) (S. 35):* Gibt man zu einer Suspension von 1 in Deuteroacetonitril steigende Mengen der Verbindung 6, so erhält man von diesen Mischungen die Kernresonanzdaten in Tab. 6.

Tab. 6.  $^1H$ -NMR-Daten zum Gleichgewicht (1) ( $CD_3CN$ , TMS interner Standard,  $\tau$ -Werte)

1 : 6	$CH_2N$ -(1)	$CHN$ -(6)	$CH_3N$ -(1)	$H_2N$ -(8)	$CH_3N$ -(8)	$CH_3N$ -(6)
1 : 0	1.99s			6.39s		
100 : 1		6.14			7.46	
60 : 1				6.56	7.44	
30 : 1				6.64	7.42s	
0 : 1			4.81s			7.61s

s=scharf

Alle Mischungen mit Ausnahme der von 30:1 zeigen breite Resonanzberge, die auf das angegebene Gleichgewicht hindeuten. Die letzte Mischung der beiden Komponenten zeigt im Verlauf von 24 Stdn. eine Verkürzung der Halbwertsbreite des N-Methyl-Signals, ferner

bilden sich kleinere Satellitensignale. Die beiden intensitätsstärksten Banden werden mit authentischem Dimethylammoniumchlorid als dem Hydrochlorid der Verbindung **8** zugehörig identifiziert. Daraus resultiert ein Sekundärverlauf der Reaktion entsprechend Gleichung (5).

*Gleichgewicht (2) (S. 35):* Eine Mischung der Verbindungen **7** und **I** im Verhältnis 1:1 ergibt die Kernresonanzdaten in Tab. 7.

Tab. 7.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zum Gleichgewicht (2) ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , TMS interner Standard,  $\tau$ -Werte)

	$\text{CH}_2\text{N}-(\mathbf{1})$	$\text{CH}_3\text{N}-(\mathbf{1})$	$\text{CH}_2\text{N}-(\mathbf{7})$	$\text{CH}_3\text{N}-(\mathbf{7})$
<b>1</b>	1.99	6.39		
<b>1+7</b>		5.75	7.38	
<b>7</b>			7.39	7.83

Das Gleichgewicht resultiert aus der Spaltungsreaktion von **7**, analog der Bildung von **1** mit Säurehalogeniden.

*Gleichgewicht (3) (S. 35):* Bereitet man eine Lösung von **7** und *Dimethylammoniumhydrochlorid* (Molverhältnis 1:1) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , so erscheint im Kernresonanzspektrum jedes der beiden  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Signale stark verbreitert. Mit steigender Temperatur verschmelzen die Signale reversibel zu einer scharfen Resonanzlinie (Tab. 8).

Tab. 8.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten zum Gleichgewicht (3) ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , TMS interner Standard,  $\tau$ -Werte)

Temp.	$\text{CH}_3\text{N}-(\mathbf{7})$	$\text{CH}_3\text{N}-(\mathbf{8})$	$\text{CH}_2\text{N}-(\mathbf{7})$	$\text{HN}-(\mathbf{8})$
38°	7.80	7.47	7.28	1.43
50°	7.78 7.53		7.28	1.46
60°	7.70		7.27	1.52
70°	7.67		7.26	1.56

[294/70]