

Untersuchungen über Stilbene. XXXVI¹⁾

Notiz zur Spaltung der C—N-Bindung tertiärer Amine durch Säureanhydride und -chloride

VON GÜNTHER DREFAHL, HANS LÜCKERT UND WOLFGANG KÖHLER

Herrn Professor Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Reaktionsfähigkeit substituierter tertiärer Benzylamine und analoger Verbindungen mit Acetanhydrid bzw. Propionsäureanhydrid wird untersucht und die Darstellung des 4-Chlormethyl-stilbens beschrieben.

M. TIFFENEAU und K. FUHRER²⁾ fanden, daß Benzoldimethylamin beim Erhitzen mit Acetanhydrid im Bombenrohr eine Spaltung zu Benzylacetat und Dimethylacetamid erleidet. Diese Reaktion tritt bei tertiären Aminen auf, die intermediär in Benzylrest und sekundäres Amin zerfallen; Phenyläthyl-dimethylamin sowie Phenylpropyl-dimethylamin reagieren nicht. Die entscheidenden Faktoren bei diesen C—N-Spaltungen sind die Labilität der Benzylrest-N-Bindung und die Stabilisierungsmöglichkeit des Benzylkations im Übergangszustand, wie auch bei der katalytischen Debenzylierung³⁾, der Umsetzung mit Methylestern⁴⁾ und der Umaminierung⁵⁾ zu beobachten ist. Die Abhängigkeit der Stabilität der C—N-Bindung von der Substitution des Benzylrestes wurde in anderen Fällen untersucht und gefunden, daß negative Substituenten die C—N-Spaltung erleichtern, positive diese erschweren oder verhindern. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen Stabilisierungsmöglichkeiten des Benzyl-carbeniumions, welches bei allen Spaltungen die Reaktionsfähigkeit festlegt. Für die tertiären [4-Styryl-benzyl]amine ist auf Grund der erweiterten Mesomeriemöglichkeiten gegenüber den Benzylverbindungen mit einer leichteren Spaltung bei Einwirkung von Säureanhydriden zu rechnen. Interessant ist, daß (4-[p-Nitro-styryl]-

¹⁾ XXXV. Mittel. G. DREFAHL u. G. PLÖTNER, Chem. Ber. 1960 (im Druck).

²⁾ M. TIFFENEAU u. K. FUHRER, Bull. Soc. chim. France [4] **15**, 162 (1914).

³⁾ R. BALTZLY u. P. B. RUSSELL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3410 (1950); **75**, 5598 (1953).

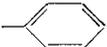
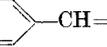
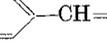
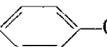
⁴⁾ E. L. ELIEL u. R. P. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 547 (1952).

⁵⁾ W. J. STAWROWSKAJA, J. allg. Chem. **24**, (86), 1038 (1954).

benzyl)-dimethylamin⁶⁾ ebenso wie p-Nitrobenzyl-dimethylamin mit Acetanhydrid nicht zur Reaktion gebracht werden kann. Auch das α -[Dimethylamino-methyl]-naphthalin zeigt aus analogen Gründen gegenüber der Benzylverbindung eine wesentliche Erleichterung der Spaltung mit Acetanhydrid.

Geht man vom Benzyl- zum Allylrest über, so zeigt sich, daß die geringe Stabilität des Allylkations die Spaltung des Allyldimethylamins verhindert. Wird aber ein Phenylrest in γ -Stellung angefügt, d. h. Cinnamyl-dimethylamin der Einwirkung von Acetanhydrid ausgesetzt, so geht die C-N-Spaltung auf Grund der ausreichenden Resonanzenergie des Cinnamylsystems glatt vonstatten.

Interessanterweise bleibt die Einwirkung von Acetanhydrid auf p-Xylylen-bis-dimethylamin ohne Ergebnis, was sicher auf das Gegeneinanderwirken der mesomeren Effekte zurückzuführen ist. Dagegen gelingt die Spaltung beim 4,4'-Bis-[dimethylamino-methyl]-stilben beiderseitig.

Verbindung	Reaktionsbedingungen mit Acetanhydrid
 -CH ₂ -N(CH ₃) ₂ -R	
H-R	Bombenrohr 15 Stunden bei 200°
CH ₃ -R	Bombenrohr 12 Stunden bei 100°
HO-R	3 Stunden unter Rückfluß kochen
CH ₃ O-R	1 Stunde unter Rückfluß kochen
H ₂ N-R	3 Stunden unter Rückfluß kochen
O ₂ N-R	keine Umsetzung
 -CH=CH-R	30 Minuten unter Rückfluß kochen
H ₂ N-  -CH=CH-R	15 Minuten unter Rückfluß kochen
O ₂ N-  -CH=CH-R	keine Umsetzung
CH ₂ =CH-CH ₂ -N(CH ₃) ₂	keine Umsetzung
 -CH=CH-CH ₂ -N(CH ₃) ₂	3 Stunden unter Rückfluß kochen
 -CH ₂ -N(CH ₃) ₂	3 Stunden unter Rückfluß kochen
(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -R	keine Umsetzung
(CH ₃) ₂ N-CH ₂ -  -CH=CH-R	2 Stunden unter Rückfluß kochen

⁶⁾ G. DREFAHL u. H. LÜCKERT, J. prakt. Chem. [4] (1960) (im Druck).

An Stelle des [4-Styryl-benzyl]-dimethyl-amins können auch die N-[4-Styryl-benzyl]-Verbindungen des Diäthylamins, Piperidins, Morpholins, Pyrrolidins und Pyrrolins⁷⁾ mit Acetanhydrid zu 4-Styryl-benzylacetat umgesetzt werden. Die Verwendung anderer Säureanhydride führt zu den entsprechenden Estern des 4-Styryl-benzylalkohols.

Die leichte Umsetzung der tertiären 4-Styryl-benzylamine mit Säureanhydriden ließ vermuten, daß diese Verbindungen auch mit Säurehalogeniden in Reaktion treten. So konnte das [4-Styryl-benzyl]-dimethyl-amin durch Erhitzen mit Benzylchlorid in 4-Chlormethyl-stilben überführt werden, das sich durch bedeutend größere Haftfestigkeit des Halogens im Vergleich zum 4-Brommethyl-stilben auszeichnet. Im Gegensatz zur Bromverbindung läßt sich die Chlorverbindung analysenrein erhalten und ermöglicht so eine Reihe neuer Synthesen.

Beschreibung der Versuche

4-Styryl-benzylacetat

3,5 g [4-Styryl-benzyl]-diäthyl-amin.⁷⁾ werden 30 Minuten mit 30 cm³ Acetanhydrid gekocht. Das Reaktionsprodukt erwärmt man zur Zersetzung des Acetanhydrids einige Zeit mit Wasser, saugt das beim Erkalten kristallin werdende 4-Styryl-benzylacetat ab und kristallisiert es aus Methanol oder Benzol-Petroläther um. Farblose Blättchen vom Schmp. 108° Ausbeute 93% d. Th. Die methanolische Lösung fluoresziert im Tageslicht blau.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,3) ber.: C 80,92; H 6,39;
gef.: C 81,00; H 6,46.

Durch Kochen mit 5 n KOH wird die Verbindung zu 4-Styryl-benzylalkohol vom Schmp. 165° verseift. (Lit.⁸⁾ 160—161°).

$C_{15}H_{14}O$ (210,3) ber.: C 85,68; H 6,71;
gef.: C 85,45; H 6,76.

Nach der gegebenen Vorschrift können auch die N-[4-Styryl-benzyl]-Verbindungen des Dimethylamins, Piperidins, Morpholins, Pyrrolidins und Pyrrolins mit gleichem Erfolg umgesetzt werden.

4-[p-Acetamino-styryl]-benzylacetat

0,5 4-Amino-4'-[dimethylamino-methyl]-stilben⁸⁾ werden mit 10 cm³ Acetanhydrid 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird in 100 cm³ Wasser eingegossen und 1/2 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der amorph abgeschiedene Ester wird abfiltriert und aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 202°. Ausbeute 82% d. Th.

$C_{19}H_{19}NO_3$ (309,4) ber.: C 73,76; H 6,19; N 4,53;
gef.: C 74,10; H 6,31; N 4,90.

4-Styryl-benzylpropionat

3 g [4-Styryl-benzyl]-diäthyl-amin werden in 30 cm³ Propionsäureanhydrid 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird in 100 cm³ Sodalösung gegossen und erwärmt. Die abge-

⁷⁾ G. DREFAHL u. H. LÜCKERT, J. prakt. Chem. [4] 1960 (im Druck).

⁸⁾ G. A. R. KON, J. chem. Soc. [London] 1948, 224.

schiedene Substanz wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Farblose Kristalle vom Schmp. 76°. Ausbeute 83% d. Th.

$C_{18}H_{18}O_2$ (266,3) ber.: C 81,17; H 6,81;
gef.: C 81,25; H 6,39.

4,4'-Bis-acetoxymethyl-stilben

1,5 g 4,4'-Bis-[dimethylamino-methyl]-stilben⁶⁾ werden wie beim 4-[p-Acetaminostyryl]-benzylacetat beschrieben umgesetzt. Der Ester wird aus Methanol oder Äthanol umkristallisiert.

Perlmuttartig glänzende Blättchen vom Schmp. 140°, Ausbeute 91% d. Th.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324,4) ber.: C 74,05; H 6,21;
gef.: C 74,24; H 6,30.

4,4'-Bis-hydroxymethyl-stilben

1 g 4,4'-Bis-acetoxymethyl-stilben wird in 50 cm³ 10proz. methanolischer Kalilauge eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert.

Farblose Blättchen vom Schmp. 260°. Ausbeute 95% d. Th.

$C_{16}H_{16}O_2$ (240,3) ber.: C 79,97; H 6,71;
gef.: C 79,81; H 6,79.

4-Chlormethyl-stilben

3 g [4-Styryl-benzyl]-dimethylamin⁸⁾ werden in 35 cm³ Benzoylchlorid 3 bis 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus der im Vakuum auf 10 cm³ eingedampften Lösung scheidet sich das 4-Chlormethyl-stilben beim Erkalten kristallin ab und wird aus absol. Alkohol umkristallisiert. Bei Zusatz von 50 cm³ Äthanol zum Filtrat läßt sich eine 2. Fraktion gewinnen.

Die farblosen Nadeln vom Schmp. 111° sind in Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Alkohol schwer löslich. Ausbeute 69% d. Th.

$C_{15}H_{13}Cl$ (228,7) ber.: C 78,77; H 5,73;
gef.: C 79,31; H 5,90.

p-Xylylen-bis-dimethylamin

25 g p-Xylylendichlorid werden zu 200 cm³ 25proz. benzolischer Dimethylaminlösung gegeben. Nach 3 Tagen wird vom abgeschiedenen Dimethylamin-hydrochlorid abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Base geht bei 112–124°/12 Torr über. Ausbeute 62% d. Th.

$C_{12}H_{20}N_2$ (192,3) ber.: C 74,94; H 10,49; N 14,57;
gef.: C 75,19; H 10,78; N 14,69.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1960.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 78 51.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf 27 681 und 27 682, ZLN 5065

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 193/60