

KATALYTISCHE REAKTIONEN VON AMINEN MIT OLEFINEN

HERBERT LEHMKUHL und DIETER REINEHR

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Oktober 1972)

SUMMARY

Tetramethylethylenediamine (TMED) reacts with ethylene (propene) under the influence of catalytic amounts of alkylolithium to give dimethylvinylamine and dimethylethylamine (dimethylisopropylamine). In competitive reactions alkylolithium and the amides formed by this with primary or secondary amines in presence of tetramethylethylenediamine enhance the addition of primary or secondary amines to ethylene more strongly than in the absence of the diamine. The pressures are $\frac{1}{5}$ to $\frac{1}{10}$ of those needed when sodium catalysts are used and the temperatures required are 50–100° lower. Dimethylamine but not diethylamine, which however reacts with cycloolefins containing strained double bonds, adds to propene.

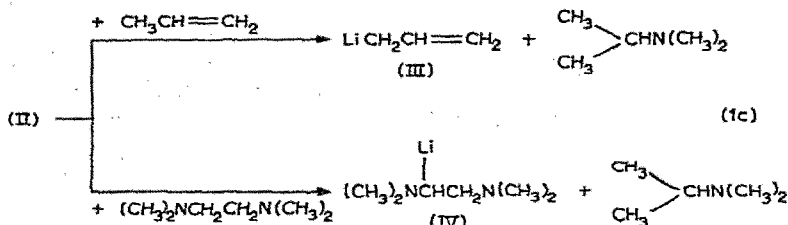
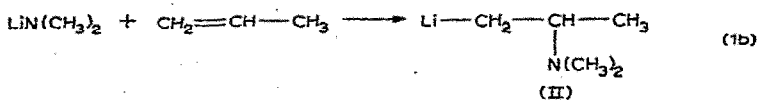
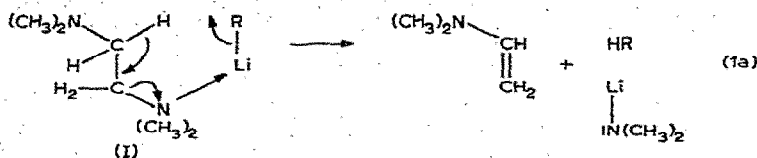
ZUSAMMENFASSUNG

Unter dem katalytischen Einfluss von Lithiumdimethylamid oder Alkylolithium reagiert Tetramethyläthylendiamin mit Äthylen bzw. Propen zu Dimethylvinylamin und Dimethyläthylamin bzw. Dimethyl-isopropylamin. Bei Vergleichsversuchen zeigte sich, dass Alkylolithium bzw. die aus diesem mit primärem oder sekundärem Amin entstehenden Amide bei Gegenwart von Tetramethyläthylendiamin die Addition von primärem oder sekundären Aminen an Äthylen stärker beschleunigen als bei Abwesenheit des Diamins. Gegenüber Natrium enthaltenden Katalysatorsystemen lässt sich der Druck auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ und die Temperatur um ca. 50–100° senken. Dimethylamin addiert sich an Propen, nicht aber Diäthylamin, das jedoch wieder mit cyclischen Olefinen mit gespannter Doppelbindung reagiert.

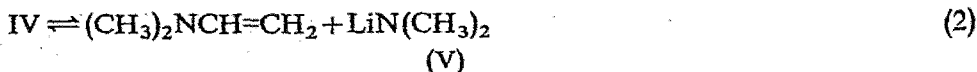
EINLEITUNG UND DISKUSSION

Im Verlauf von Untersuchungen mit Äthyllithium-Tetramethyläthylendiamin (I)¹ haben wir (I) zusammen mit Propen in dem Amin als Lösungsmittel auf Temperaturen zwischen 150 und 200° erhitzt und Dimethylvinylamin und Dimethylisopropylamin als Reaktionsprodukte erhalten. Dimethylvinylamin ist bereits als Pyrolyseprodukt von (I) formuliert, sein Auftreten jedoch nicht nachgewiesen worden¹. Die Bildung von Dimethyl-isopropylamin ist nur verständlich, wenn man annimmt, dass das bei der Zersetzung gemäss Reaktionsgleichung (1a) entstehende Lithiumdimethylamid sich unter den Reaktionsbedingungen (160–180° und

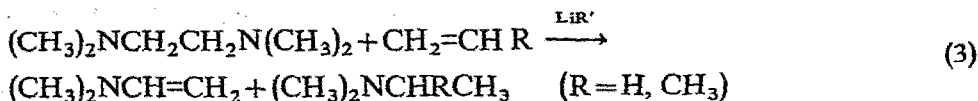
50–60 atü) an Propen addiert und das Zwischenprodukt mit dem Diamin weiterreagiert:



(III) oder (IV) können jetzt als Organolithiumverbindungen nach Gl. (1a) mit dem Diamin reagieren. Dabei erscheint die intermediäre Bildung von Allyllithium (III) nicht sehr wahrscheinlich, da auch Äthylen, das weniger "sauer" als Propen ist, gleichartig reagiert. Es ist auch eine Spaltung von (IV) in Dimethylvinylamin und Lithiumdimethylamid (V) denkbar; Reaktion (2) wäre dann die Umkehrung einer Addition von Lithiumamid an die C–C-Doppelbindung in Dimethylvinylamin:



Insgesamt erhält man unter dem katalytischen Einfluss von Lithiumverbindung (Li–dimethylamid bzw. Alkylolithium) aus Tetramethyläthylendiamin und Äthylen bzw. Propen Dimethylvinylamin und Dimethyläthylamin bzw. Dimethylisopropylamin:



Die Addition von Ammoniak oder Aminen an Olefine unter dem katalytischen Einfluss von Alkalimetallen oder deren Hydriden^{2–5}, die in den Reaktionsmischungen in die Alkaliamide übergehen, ist bekannt; es werden jedoch für Äthylen notwendige Reaktionstemperaturen zwischen 200 und 250°⁴, für Propen und höhere Alkene um 250° und Reaktionsdrucke von 800 bis 1000 atm angegeben. Es ist daher zunächst überraschend, dass in dem geschilderten Fall die Addition von Lithiumdimethylamid bei 100° tieferen Temperaturen und auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{10}$ reduzierten Drucken glatt und rasch abläuft. Die Ausbeuten an Dimethylisopropylamin (20 Stdn., 150°, 50 atm) betragen 50%, bezogen auf eingesetztes Tetramethyläthylendiamin. Wir haben daher

die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf die Anwesenheit des Diamins zurückgeführt.

Bei Vergleichsversuchen mit Butylamin und Äthylen (Katalysator: Lithiumbutylamid aus Äthyllithium und Butylamin) mit und ohne Zusatz von Tetramethyläthylendiamin zeigte sich folgendes: (1) die Reaktion zwischen Butylamin und Olefin beginnt schon ab 65°; (2) sie verläuft sicher bereits bei Drucken zwischen 150 und 200 atü; (3) der Zusatz von Tetramethyläthylendiamin erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Tabelle 1).

Auch beim Vergleich mit Katalysatoren, die Na enthalten⁴, zeigen die Lithiumverbindungen in TMÄD die weitaus höchste Reaktivität, siehe Tabelle 2.

Propen reagiert mit Dimethylamin (3 Stdn. 150–170°; 70–90 atü; 10% Umsatz) zum Dimethyl-isopropylamin, nicht dagegen mit Diäthylamin. Bei höheren 1-Alkenen z.B. 1-Octen kann bis 150° (15 Stdn.) ebenfalls keine Addition an Diäthylamin beobachtet werden. Stattdessen wird das 1-Octen in ein Gemisch der Doppel-

TABELLE 1

ADDITION VON BUTYLAMIN AN ÄTHYLEN BEI 130–150°

Ansatz: 70 ml (710 mMol) Butylamin; 1 g Äthyllithium. Äthylendruck: max. 200 atü.

Zusatz an Tetramethyl- äthylendiamin (TMÄD)	Zeit (Stdn.)	Umsatz (%)	Ausbeute	
			Äthylbutylamin (%)	Diäthylbutylamin (%)
10 ml	3.5	35	93	7
	3.5	25	95	5
10 ml	37	97.5	54	45 ^a
	60	75.3	69.5	25 ^a

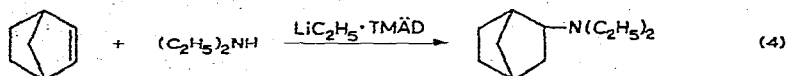
^a Rest sind höhere Alkylamine.

TABELLE 2

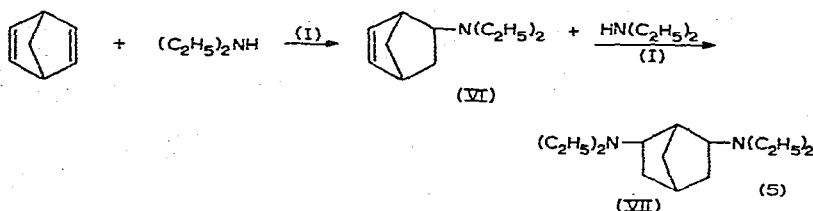
ADDITION VON SEKUNDÄREN BZW. PRIMÄREN AMINEN AN ÄTHYLEN MIT Na- BZW. Li-ENTHALTENDEN KATALYSATOREN. VERGLEICH DER BEDINGUNGEN UND AUSBEUTEN BEI AN- UND ABWESENHEIT VON TETRAMETHYLÄTHYLENDIAMIN

Katalysator	Amin	Olefin	Druck (atm)	Temp. (°C)	Zeit (Stdn.)	Produkt (Umsatz an Amin) (%)
Na oder NaH ⁺	(C ₂ H ₅) ₂ NH	C ₂ H ₄	1000	225	?	N(C ₂ H ₅) ₃ (28)
LiN(C ₂ H ₅) ₂ + TMÄD	(C ₂ H ₅) ₂ NH	C ₂ H ₄	70	140	15	N(C ₂ H ₅) ₃ (82.5)
Na ⁺	C ₄ H ₉ NH ₂	C ₂ H ₄	800–1000	200	?	(C ₂ H ₅) ₂ NC ₄ H ₉ (74.8)
LiC ₂ H ₅ · TMÄD	C ₄ H ₉ NH ₂	C ₂ H ₄	250–150	130–150	37	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H(C}_2\text{H}_5\text{)NC}_4\text{H}_9 \\ \text{(54)} \\ \text{(C}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{NC}_4\text{H}_9 \\ \text{(45)} \end{array} \right.$

bindungsisomeren isomerisiert⁶. Cyclische Olefine mit gespannter Doppelbindung z.B. im Bicyclo [2,2,1]hept-2-en addieren wiederum Diäthylamin (4 Stdn.; 140–150°; 17% Umsatz):



Analog verhält sich Bicyclo [2,2,1] heptadien:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

iso-Propyldimethylamin

60 g (1.43 Mol) Propen, 60 ml (38.7 g, 0.333 Mol) Tetramethyläthylendiamin (TMÄD) und 1.5 g Äthyllithium werden in einem 200 ml-Autoklaven 24 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das flüssige Reaktionsprodukt destilliert. Man erhält 29.5 g Destillat mit 12 g (0.107 Mol) TMÄD, entsprechend einem Umsatz von 67.5%, 13.8 g (0.159 Mol) iso-Propyldimethylamin (70% der Theorie; GC) und 3.2 g (0.045 Mol) Dimethylvinylamin (20% der Theorie; Identifizierung mittels NMR), das sehr unbeständig ist und sich rasch durch Polymerisation verändert.

Äthylbutylamin (Herstellung mit TMÄD)

51.8 g (0.71 Mol) Butylamin, 8 g (0.07 Mol) Tetramethyläthylendiamin und 1 g (0.028 Mol) Äthyllithium werden in einem 200 ml-Autoklaven mit Äthylen auf 130–150° erhitzt; max. Druck 250 atü; Zeit: 37 Stdn. Nach dem Abkühlen und Ablassen des Drucks destilliert man den flüssigen Rückstand. Zwischen 112 und 137° gehen 85 g Destillat über, die 1.3 g (17 mMol) Butylamin, 35.8 g (354 mMol) Äthylbutylamin und 38.2 g (297 mMol) Diäthylbutylamin enthalten. Ausserdem lassen sich noch 7.4 g (64 mMol) Tetramethyläthylendiamin und 1.6 g höhersiedender Produkte nachweisen (GC).

Äthylbutylamin (Herstellung ohne TMÄD)

Ansatz und Durchführung wie für den vorhergehenden Versuch beschrieben. Kein Zusatz von TMÄD, max. Druck 250 atü; Zeit: 60 Stdn. Man erhält zwischen 85 und 135° 69 g Destillat mit 12.2 g (167 mMol) Butylamin, 35.4 g (351 mMol) Äthylbutylamin und 16.1 g (125 mMol) Diäthylbutylamin sowie 4.9 g höhersiedender Produkte (GC).

Triäthylamin

Man erhitzt 35.2 g (0.482 Mol) Diäthylamin, 16 g (138 mMol) TMÄD und 1 g (0.028 Mol) Äthyllithium mit Äthylen im 200 ml-Autoklaven auf ca. 140°, max.

Druck: 70 atü; Zeit: 15 Stdn. Man erhält 39.5 g einer zwischen 89 und 93° siedenden Flüssigkeit, die zu 95.6% (37.8 g, 0.375 Mol) aus Triäthylamin (GC) bestand und 4.4% TMÄD enthält. Ausb.: 82.5% der Theorie bei quantitativem Umsatz. Gaschromatographische Bedingungen (GC): 3 m (Glas) 3 mm Durchmesser, Pennwald 223 mit 4% KOH, Träger: Gaschrom R 80/100 mesh; Temp. Programm 50–160°/6.5°/min, 35 ml He/min; WLD.

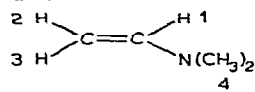
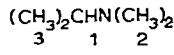
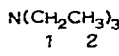
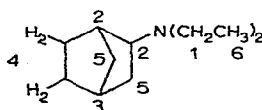
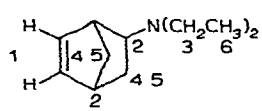
Bicyclo [2,2,1] heptadien und Diäthylamin

50 ml (45 g, 489 mMol) Bicycloheptadien und 60 ml (42.5 g, 584 mMol) Diäthylamin werden mit 7.2 g (62 mMol) TMÄD und 1 g (27.8 mMol) Äthyllithium 13.5 Stdn. auf 150° erhitzt, anschliessend fraktionieren wir die Reaktionsmischung.

TABELLE 3

IDENTIFIZIERUNG DER AMINE DURCH ¹H-NMR

Innerer Standard: Si(CH₃)₄ = 10.0 ppm; 60 MHz; ohne Lösungsmittel

Verbindung	Chemische Verschiebungen der Protonen [ppm]						Kopplungs- konstanten (Hz)
	1	2	3	4	5	6	
	3.98 dop. d	6.39 d	6.44 d	7.46 s			J _{1,2} 8.5 J _{1,3} 15.0
	7.48 sept.	7.86 s	9.06 d				J _{1,3} 6
	7.56 q	9.04 t					J _{1,2} 7
	7.51 q	7.72 m	7.83 m	8.40 dop. t	8.68 m	9.08 t	
	3.98 m	7.23 m	7.42 q	8.28 m	8.70 m	9.06 t	

1. Siedebereich 65–85°; $n_D^{20} = 1.409$; Menge: 26.0 g mit (GC): 55.2% (197 mMol) Diäthylamin, 40.7% (114 mMol) Bicycloheptadien.

2. Siedebereich bis 100°/13 mmHg; $n_D^{20} = 1.4625$; Menge: 26.5 g mit 3.2% (11 mMol) Diäthylamin, 28.4% (80 mMol) Bicycloheptadien, 15.1% (35 mMol) TMÄD, $\frac{35.81}{6.3}$ % (68 mMol) (VI).

3. Siedebereich bis 80°/1 mmHg; $n_D^{20} = 1.481$; Menge: 4.4 h mit $\frac{62.51}{12.4}$ % (20 mMol) (VI), $\frac{9.71}{1.7}$ % (2.1 mMol) (VII).

Der Umsatz betrug 60%, bez. auf Bicycloheptadien, die Ausbeute war 30%.

LITERATUR

- 1 G. G. Eberhardt und W. A. Butte, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2928; G. G. Eberhardt, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 491, siehe dort weitere Literatur.
- 2 O. Schmidt, F. A. Fries, und L. Kollek, *DR-Patent* 528 466, I. G.-Farbenindustrie, 1928.
- 3 W. F. Gresham, R. E. Brooks und W. M. Bruner, *US-Patent* 2 501 509, Du Pont, 1950.
- 4 B. W. Howk, E. L. Little, S. L. Scott und G. M. Whitman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1899.
- 5 G. M. Whitman, *US-Patent* 2 501 566, Du Pont, 1949.
- 6 H. Pines und L. Schaap, *Advan. Catal.*, 12(1960) 117.