

PRELIMINARY COMMUNICATION

ZUR REAKTION AROMATISCHER DIAMINE MIT PHENYLLITHIUM

E. UHLIG und D. HERRMANN

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (DDR)

(Eingegangen den 18. Juni 1968)

Das in letzter Zeit steigende Interesse an Fragen des Austausches von aromatisch gebundenen Wasserstoffatomen durch Lithium (z.B. ^{1,2}) veranlasst uns, einige bei-
läufig erhaltene Ergebnisse auf diesem Gebiet mitzuteilen.

Werden *o*-Phenylendiamin, *m*-Phenylendiamin bzw. *p*-Phenylendiamin mit einem Überschuss Phenyllithium in siedendem Diäthyläther umgesetzt, so entstehen Nieder-
schläge von gelblicher, hell-ocker bzw. braunroter Farbe. Alle diese Substanzen enthalten
fest gebundenen Äther, der auch im Vakuum nicht entfernt werden kann. Tabelle 1
gibt die Zusammensetzungen der Produkte an.

TABELLE 1

Eingesetztes Diamin	Verhältnis N : Li	Zahl der Äthermoleküle pro Diamin ^a	Kurzbezeichnung des Amids
<i>o</i> -Phenylendiamin	2 : 6	~ 6	I
<i>m</i> -Phenylendiamin	2 : 6	~ 6	II
<i>p</i> -Phenylendiamin	2 : 4	~ 4	III

^a Der Äthergehalt schwankt je nach Grad der Trocknung um die angegebenen Werte

Alle Lithiumverbindungen sind in Äther nicht, in Tetrahydrofuran (THF) gut
löslich, wobei das Derivat des *o*-Phenylendiamins in beiden Lösungsmitteln am leichte-
sten löslich erscheint.

Da wegen des nicht exakt reproduzierbaren Äthergehaltes aus den Werten der
Elementaranalyse nicht zu entscheiden war, ob es sich bei I und II um zweifach kern-
metallierte Tetralithiumphenylendiamide oder um Additionsverbindungen von Phenyllithium
an niedriger metallierte Produkte handelt, wurden die Amidverbindungen mit einem
Überschuss Methyljodid in THF zur Reaktion gebracht. Die beim Aufarbeiten der
Reaktionsmischungen erhaltenen Substanzen, von denen sich A und B bei einer orien-
tierenden gaschromatographischen Prüfung als einheitlich erwiesen, sind in Tabelle 2
zusammengestellt.

TABELLE 2

Ausgangsprodukt	Endprodukt	Ausbeute	Eigenschaften
I	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (A)	70 %	hellgelbes Öl K.p. $\sim 115^\circ/20$ mm
II	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (B)	55 %	hellgelbes Öl K.p. $\sim 130^\circ/20$ mm
III	$[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$	70 %	gelbe Kristalle

Aus dem Tetraamid des *p*-Phenylendiamins entsteht sowohl mit einem Überschuss als auch mit der äquivalenten Menge Methyljodid das Methylammoniumjodid des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin. Reines *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin, für das eine einfache Synthese noch gesucht wird³, lässt sich aber nicht gewinnen.

Aus diesen Befunden wird geschlossen, dass bei *o*- und *m*-Phenylendiamin nicht nur beide Aminstickstoffatome, sondern auch 2 Kernpositionen mit Phenyllithium metalliert werden. Da beim *p*-Phenylendiamin nur eine vierfache Metallierung beobachtet wurde liegt der Gedanke nahe, die *para*-Positionen der Amin- (bzw. Amid-)gruppen als Orte der Lithiumsubstitution anzusehen. Demzufolge wären die Substanzen A und B als 4,5-Bis(dimethylamino)-*o*-xylol bzw. als 4,6-Bis(dimethylamino)-*m*-xylol zu formulieren. Beide Substanzen sind bisher nur ungenügend beschrieben. Die wenigen bekannten Daten erlauben daher nicht, unsere Substanzen A und B eindeutig zu identifizieren. Jedoch geht aus dem Fehlen einer IR-Bande im Bereich von 3600 cm^{-1} das Vorliegen von tertiären Amingruppen deutlich hervor.

Bei der Umsetzung von I und II mit Äthylbromid entstehen die entsprechenden *N,N,N',N'*-Tetraäthylphenylendiamine. Wir sehen die Erklärung dafür in folgendem: Die kernständigen Lithiumatome der Verbindungen I und II sind besonders reaktiv. Da sie nicht durch Äthylgruppen ersetzt werden, sondern durch Wasserstoffatome, ist anzunehmen, dass die zum Brom α -ständigen Protonen des Äthylbromids "saurer" sind als die Ringprotonen der Phenylendiamine. Dadurch erfolgt ein Wasserstoff-Lithium-Austausch, der mit einer Ätherspaltung verglichen werden kann⁴, und der augenscheinlich schneller verläuft als die Knüpfung einer (Ring-)Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung nach der Wurtz-Fittig'schen Reaktion⁵. Das aus dem Äthylbromid nach diesem Mechanismus zu erwartende α -Lithium- α -bromäthan (vgl. die kürzlich berichtete Darstellung von Di- und Trichlormethylithium⁶ könnte in Lithiumbromid und Äthylen zerfallen. Äthylen wurde nicht abgefangen. Offensichtlich polymere, harzige Rückstände wurden jedoch beobachtet. Wasserstoffatome an sekundären oder tertiären Kohlenstoffatome, die bekanntlich reaktionsfähiger sind als die primären Kohlenwasserstoffe, geben derartige Verdrängungsreaktionen auch mit den Amid-Lithiumatomen. So gibt das Amid I z.B. Isopropylbromid ein Gemisch von Substanzen, das wenigstens *o*-Phenylendiamin, *N*-Isopropyl- und *N,N'*-Diisopropyl-*o*-phenylendiamin enthält.

EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig getrocknetem Argon durchgeführt.

Metallierte Phenylendiamine: 0.1 Mol des betr. Phenylendiamins werden aus einem Soxhlet-Aufsatz in 1l einer etwa 1.1 molaren ätherischen Phenyllithium-Lösung extrahiert, die sich in einem mit einem mechanischen Rührer versehenen und mittels eines Wasserbades geheizten 2l-Dreihalskolben befinden. Der während dieser Reaktion ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und bei 50° im Vakuum (2 mm) getrocknet.

Ergebnisse:

Diamin	Amidverbindung	Ausbeute (g)	Analysenbeispiel		Verhältnis N : Li
			N	Li	
<i>o</i> -Phenylendiamin	I	40	5.63	8.26	2.0:5.93
<i>m</i> -Phenylendiamin	II	45	4.63	7.10	2.0:6.12
<i>p</i> -Phenylendiamin	III	22	5.33	5.45	1.0:4.12

Verbindungen A bzw. B: 30 g der Amidverbindung I oder II werden in 300 ml trockenem THF gelöst. Unter Rühren lässt man 55 g Methyljodid in 100 ml THF gelöst langsam zutropfen. Nach beendeter Reaktion wird THF soweit als möglich im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen und zweimal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wird der ölige Rückstand zweimal im Vakuum destilliert.

Ergebnisse

Ausgangs- verbindung	Endprodukt	Analyse					
		ber.			gef.		
		C	H	N	C	H	N
I	<i>o</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	74.95	10.48	14.57	75.1	10.0	14.5
II	<i>m</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₂ [N(CH ₃) ₂] ₂	74.95	10.48	14.57	74.7	9.7	14.7

N,N,N',N'-Tetraäthyl(*o*- bzw. -*m*-)phenylendiamin sowie das Methyljodid des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamins wurden in analogen Umsetzungen erhalten. Sie wurden analytisch und durch Vergleich mit authentischen Substanzen geprüft.

Frau U. Voigt sei für ihre gewissenhafte Mithilfe recht herzlich gedankt

LITERATUR

- 1 A.J. Chalk und T.J. Hoozeboom, *J. Organometal Chem.*, 11 (1968) 615
- 2 D.A. Shirley, J.R. Johnson und J.P. Hendrix, *J. Organometal Chem.*, 11 (1968) 209; D.A. Shirley und J.P. Hendrix, *J. Organometal Chem.*, 11 (1967) 212
- 3 J.R. Cox und B.D. Smith, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 488
- 4 G.E. Coates, *Organo-Metallic Compounds*, Methuen, London, 1968, Kap.1
- 5 R. Huisgen, in H. Zeiss (Ed.), *Organometallic Chemistry*, Reinhold, New York, 1960
- 6 G. Köbrich und H.R. Merkle, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1782
- G. Köbrich, K. Flory und R.H. Fischer, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1793