

Reaktionen mit Dimethylformamid, 4. Mitt.:

Notiz über den Chlor—Dimethylamino-austausch und die partielle Hydrolyse von Nitrilen mit Dimethylformamid

Von

Hellmuth Schindlbauer

Aus dem Institut für chemische Technologie organischer Stoffe
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 19. Mai 1969)

Aromatisch gebundene Chloratome konnten nur bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Nitrogruppe in 4-Stellung des aromatischen Kerns mit Dimethylformamid (*DMF*) und bei Anwesenheit von CuSO_4 gegen die Dimethylaminogruppe ausgetauscht werden. Die Reaktion von aromatischen Nitrilen mit *DMF* in Gegenwart von CuSO_4 führt jedoch überraschend zu Amiden (Ausb. rund 20%), wobei das CuSO_4 zu Metall reduziert wird.

Reactions with Dimethyl Formamide, IV: Notice Regarding the Exchange of Chlorine with the Dimethylamino Group and the Partial Hydrolysis of Nitriles with Dimethyl Formamide

Only in the presence of a p-nitro group it was possible to exchange aromatically bonded chlorine atoms with the dimethylamino group using dimethyl formamide (*DMF*) and CuSO_4 . The reaction, however, of aromatic nitriles with *DMF* in presence of CuSO_4 surprisingly forms amides (yield about 20%), whereby CuSO_4 is reduced to metallic Cu.

Aktivierete Chloratome am aromatischen Kern können mit Hilfe von Dimethylformamid (*DMF*) durch die Dimethylaminogruppe ersetzt werden. Die Chlor—Kohlenstoff-Bindung in 4-Chlornitrobenzol wird durch die Nitrogruppe so gelockert, daß in 40% Ausbeute N,N-Dimethyl-

p-nitroanilin entsteht¹; durch Zusatz von Kupfersulfat kann sie auf 78% gesteigert werden².

Es sollte nun untersucht werden, welche Salze anstelle von CuSO_4 noch den Austausch bei Normaldruck katalysieren und wieweit die Nitrogruppe durch andere Substituenten ersetzt werden kann. Während die Umsetzung in Gegenwart von CuSO_4 bei den eigenen Versuchen voll reproduzierbar war, konnte ohne dessen Zugabe kein Halogen—Dimethylamin-Austausch erzielt werden. Anstelle von CuSO_4 wurden folgende Salze bei der Umsetzung von 4-Chlornitrobenzol mit *DMF* untersucht: Na_2SO_4 , CuCl_2 , ZnSO_4 , Ni_2SO_4 , CoSO_4 , FeSO_4 , FeCl_3 und AlCl_3 . Mit keinem dieser Salze konnte die Bildung von N,N-Dimethyl-p-nitroanilin erreicht werden. Ein weiterer Versuch zeigte, daß für ein Mol 4-Chlornitrobenzol ein Mol CuSO_4 notwendig ist, um maximale Ausbeuten zu erzielen. Die Reaktion mit *DMF* war aber auch in Gegenwart von CuSO_4 bei 3-Chlor- und 2-Chlornitrobenzol nicht zu erzielen, ebenso nicht bei 4-Chlorphenol. Bei der 4-Chlorbenzoesäure entstand nur das Kupfersalz der Säure.

Da die Cyangruppe einen ähnlich starken —R- und —I-Effekt ausübt wie die Nitrogruppe, wurde versucht, auch das 4-Chlorbenzonitril mit *DMF* in Gegenwart von CuSO_4 zur Reaktion zu bringen. Während der Umsetzung ist die blaue Farbe des suspendierten Feststoffes in Rot übergegangen; das Kupfersulfat war zu metall. Kupfer reduziert worden. Durch Behandeln mit Wasser ist dann ein weißer Feststoff entstanden, der als 4-Chlorbenzamid identifiziert werden konnte. Aus Benzonitril entstand so das Benzamid. Die Ausbeuten erreichten nie mehr als 20—25%. Der Rest wird als unverändertes Nitril zurückgewonnen. Die partielle Hydrolyse von Nitrilen, die üblicherweise in alkal. Lösung mit Peroxid durchgeführt wird, ist bisher in *DMF* nicht beschrieben. Es ist ferner ein komplizierter Reaktionsablauf zu erwarten, da das Zusammenwirken aller drei Reaktionskomponenten notwendig ist, denn beim Erhitzen von CuSO_4 in *DMF* war keine Reduktion zu metallischem Kupfer zu beobachten, ohne CuSO_4 war Benzonitril in *DMF* nicht in das Amid überzuführen und das Erhitzen von Benzonitril mit CuSO_4 in Diäthylenglykoldiäthyläther brachte ebenfalls keine Umsetzung. Es wurde ferner untersucht, ob ein Zusatz von Wasser die Hydrolyse erhöht, doch wurde bei Anwesenheit von 10% Wasser (bez. auf die eingesetzte *DMF*-Menge) keine Erhöhung des Umsatzes festgestellt. Eine nichtwässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (Abdestillieren des *DMF* und Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol) führte beim 4-Chlorbenzonitril ebenfalls zum Amid.

¹ R. S. Asquith, W. M. Lord, A. T. Peters und F. Wallace, J. Chem. Soc. C 1966, 95.

² M. Wakae und K. Hamano, Bull. Chem. Soc. Japan 36, 230 (1963); Chem. Abstr. 59, 1508 (1963).

Experimenteller Teil

N,N-Dimethyl-4-nitroanilin

15 g 4-Chlornitrobenzol, 10 g CuSO_4 und 50 ml *DMF* wurden 16 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, anschließend 25 ml *DMF* abdestilliert und der Rückstand in H_2O gegossen. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und mit Benzol extrahiert. Eindampfen des Extraktes und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol ergab 76% *N,N*-Dimethyl-4-nitroanilin, Schmp. 164—165°.

4-Chlorbenzamid

12,5 g 4-Chlorbenzonitril, 10 g CuSO_4 und 50 ml *DMF* wurden unter Rühren 10 Stdn. zum Rückfluß erhitzt. Nach ca. 3 Stdn. war die grünblaue Farbe des CuSO_4 durch ausgeschiedenes Cu fast ganz in Rot übergegangen. Beim Erkalten ist die Farbe der Lösung nach Blau umgeschlagen und etwas Feststoff auskristallisiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit H_2O versetzt und der Rückstand aus Benzol umkrist. Schmp. 179,5—180°, Ausb.: 3,28 g (21% d. Th.). IR- und NMR-Spektrum stimmen mit Literaturspektren überein. Die C-, H-, N- und Cl-Gehalte entsprechen der Theorie. Die nicht-wässrige Aufarbeitung (Abdestillieren des *DMF* und Umkrist. des Rückstandes aus Benzol) führte bei einem weiteren Versuch zu 16% 4-Chlorbenzamid. Die Reinigung ist auf diese Weise etwas schwieriger.

Benzamid

10 g Benzonitril, 10 g CuSO_4 und 50 ml *DMF* wurden wie oben zur Reaktion gebracht. Die Hauptmenge *DMF* wurde abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, worauf er alsbald kristallisierte. Aus Benzol umkristallisiert wurden 2,7 g (22,3% d. Th.) farbloser, blättchenförmiger Kristalle erhalten, Schmp. 132—133° (Subl.). IR- und NMR-Spektrum stimmen mit Literaturspektren überein. Die C-, H- und N-Gehalte entsprachen der Theorie.