

Über Amino-benzo[1.3]dioxole

Derivatives of 1.3-Benzodioxoles, 42

Amino-1,3-benzodioxoles

Franz Dallacker, Leonardus Erkens und In-O Kim

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **33 c**, 459–464 (1978) ; eingegangen am 17. Mai 1978

Amino-1,3-benzodioxoles, Amino-methoxy-1,3-benzodioxoles, Amino-dimethoxy-1,3-benzodioxoles

We describe the preparation of the amino-1,3-benzodioxoles **1 b**–**10 b**. They were prepared by reduction of 5-nitro-**(1 a)**, 6-nitro-5-methoxy-**(3 a)**, 6-nitro-5-methoxy-**(4 a)**, and 5-nitro-4,7-dimethoxy-1,3-benzodioxole **(7 a)** with hydrogen and palladium as catalyst. Further the amides of 1,3-benzodioxole-4-**(2 a)**, 4-methoxy-1,3-benzodioxole-5-**(5 a)**, 4-methoxy-1,3-benzodioxole-7-**(6 a)**, 4,5-dimethoxy-1,3-benzodioxole-6-**(8 a)**, 4,5-dimethoxy-1,3-benzodioxole-7-**(9 a)**, and 5,6-dimethoxy-1,3-benzodioxole-4-carboxylic acid **(10 a)** were subjected to Hofmann's reaction.

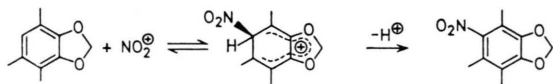
The pK_{BH^+} -values of the amino-1,3-benzodioxoles **1 b**–**10 b** and of 2,3-dimethoxyaniline were measured.

5-Amino-1,3-benzodioxole (**1 b**) was found to be the strongest, and 4-amino-5,6-dimethoxy-1,3-benzodioxole (**10 b**) the slightest base.

Amine des Benzo[1.3]dioxols, die häufig beim Abbau von Alkaloiden und neutralen sekundären Naturstoffen anfallen, dienen der Synthese von Pflanzenstoffen, Pharmazeutika und Insektiziden.

Sie sind entweder durch katalytisch erregten Wasserstoff aus den Nitroverbindungen oder durch Hoffmann-Abbau der Säureamide darstellbar.

Die durch den +M-Effekt der Etherfunktionen bedingte hohe Elektronendichte des Substrats bewirkt beim Benzo[1.3]dioxol und seinen Mono- und Bismethoxylogen mit Ausnahme des 5,6-Dimethoxybenzo[1.3]dioxols eine hohe S_E -Reaktivität. Dennoch ist die Darstellung der Amine über die entsprechend substituierten Nitroverbindungen nur in den Fällen sinnvoll, in denen die Nitrierung bedingt durch die Dioxoliumionstabilisierung des Zwischenzustands ein solches Maß an Selektivität erfährt, daß die Bindung von schwer trennbaren isomeren Nitroverbindungen ausgeschlossen werden kann. Dies gilt nur für solche Stickstoff-Funktionen,



die sich in den den Dioxolsauerstoffen gegenüberliegenden Positionen befinden. Die benachbarten CH-Bindungen besitzen durch den -I-Effekt der Ethersauerstoffe im Grundzustand und durch den Dioxol-

ringeinfluß, der häufig auch als Mills-Nixon-Effekt bezeichnet wird, eine so geringe S_E -Reaktivität, daß hier in der Regel keine Substitutionen erfolgen. Durch Behandlung mit Salpetersäure erhielten wir die isomerenfreien Nitro-benzo[1.3]dioxole **1 a**, **3 a** und **4 a** in guten Ausbeuten. Das 5,8-Dimethoxybenzo[1.3]dioxol besitzt eine so hohe S_E -Reaktivität, daß die Anwendung von Salpetersäure bereits zur Dinitroverbindung führt. Nur die Verwendung eines Reagenzes mit geringerem Nitrierpotential, wie z. B. Lithiumnitrat/Acetanhydrid, ergab das Mononitroprodukt **7 a**.

Durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Kohle (10% Pd) wurden die Substanzen **1 a**, **3 a**, **4 a** und **7 a** in die Amine **1 b**, **3 b**, **4 b** und **7 b** übergeführt.

Der Hoffmann-Abbau der Carbonamide **2 a**, **5 a**, **6 a**, **8 a**, **9 a** und **10 a** sowie der des 2,3-Dimethoxybenzamids (**11 a**) erfolgte mit den erwarteten Ausbeuten zu den Aminen **2 b**, **5 b**, **6 b**, **8 b**, **9 b**, **10 b** und **11 b** (Tab. I).

Um orientierende Informationen über die Elektronendichten einzelner Positionen des Benzo[1.3]dioxols zu erhalten, bestimmten wir die pK_{BH^+} -Werte (Tab. II).

Diskussion der pK_{BH^+} -Werte

Die in dieser Arbeit dargestellten Amine besitzen Sauerstoff-Funktionen, die durch den -I-Effekt einen die Basizität verringernden und den +M-Effekt

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Dallacker, Institut für Organische Chemie der TH Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen.

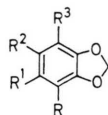


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

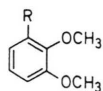
This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



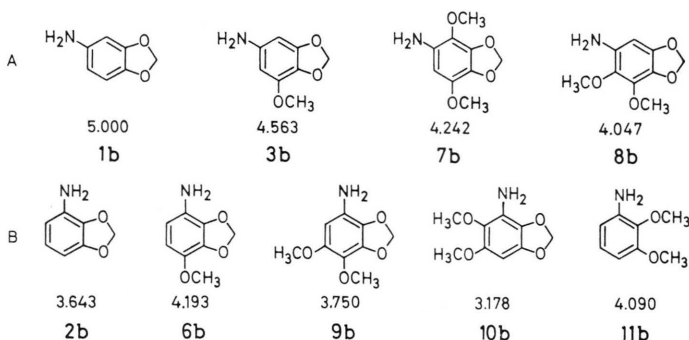
Tab. I.

lfd. Nr.	R	R ¹	R ²	R ³
1 a	H	NO ₂	H	H
1 b	H	NH ₂	H	H
2 a	CONH ₂	H	H	H
2 b	NH ₂	H	H	H
3 a	H ₃ CO	H	NO ₂	H
3 b	H ₃ CO	H	NH ₂	H
4 a	H	H ₃ CO	NO ₂	H
4 b	H	H ₃ CO	NH ₂	H
5 a	H ₃ CO	CONH ₂	H	H
5 b	H ₃ CO	NH ₂	H	H
6 a	H ₃ CO	H	H	CONH ₂
6 b	H ₃ CO	H	H	NH ₂
7 a	H ₃ CO	NO ₂	H	H ₃ CO
7 b	H ₃ CO	NH ₂	H	H ₃ CO
8 a	H ₃ CO	H ₃ CO	CONH ₂	H
8 b	H ₃ CO	H ₃ CO	NH ₂	H
9 a	H ₃ CO	H ₃ CO	H	CONH ₂
9 b	H ₃ CO	H ₃ CO	H	NH ₂
10 a	CONH ₂	H ₃ CO	H ₃ CO	H
10 b	NH ₂	H ₃ CO	H ₃ CO	H



11 a R = CONH₂
11 b R = NH₂

einen erhöhenden Einfluß ausüben. Auf Grund der Stellung der Aminogruppe zum Dioxolring kann man zwischen den Reihen A und B unterscheiden.



In der Reihe A befindet sich die Aminofunktion in einer einem Dioxolsauerstoff gegenüberliegenden Position, während sie in der Reihe B orthoständig angeordnet ist. Die Amine der Reihe A sind stärkere Basen als die der Reihe B. Wenn man die Amine 1 b und 2 b mit dem Amin 11 b vergleicht, so zeigt sich, daß nicht nur der -I-Effekt des benachbarten Sauerstoffatoms, sondern auch das gespannte Fünfringsystem einen die Elektronendichte verringernenden Einfluß ausüben. Dieser Ringeffekt wird, wie bereits erwähnt, als Mills-Nixon-Effekt beschrieben.

Innerhalb der Reihe A beobachtet man die Abnahme der Basizität mit zunehmender Anzahl von Methoxy-Gruppen. Eine Verstärkung wird hier durch den +M-Effekt der zur Aminogruppe paraständigen Methoxy-Funktion beobachtet.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem automatischen Gerät FP 1 der Fa. Mettler, Schweiz, ermittelt. Zersetzungspunkte bestimmten wir mit einem Gerät nach Dr. Tottoli der Fa. Buechi, Schweiz. Die Werte sind nicht korrigiert. — Die IR-Spektren wurden mit dem Leitz-Spektrographen Nr. 65 aufgenommen.

5-Nitro-benzo[1.3]dioxol (1 a)

Zu einer Lösung von 54 g Benzo[1.3]dioxol [2] und 200 ml Eisessig tropft man bei 0 °C 125 ml Salpetersäure ($D=1,38$) so zu, daß die Temperatur +5 °C nicht übersteigt, rührt 30 min bei 0 °C und gießt auf Eis. Aus Ethanol 73 g (99%) gelbe Spieße vom Schmp. 146 °C [3].

6-Nitro-4-methoxy-benzo[1.3]dioxol (3 a)

Im Verlaufe von ca. 10 min rührt man bei –20 °C zu einer Lösung von 143 ml Eisessig, 72 ml Salpetersäure ($D=1,39$) und 212 ml rauch. Salpetersäure ($D=1,52$) 50 g 4-Methoxy-benzo[1.3]dioxol [4] so zu, daß die Temperatur –5 °C nicht übersteigt, gießt 5 min nach beendeter Zugabe auf Eis, saugt ab, wäscht neutral und trocknet. Aus Ethanol/Eisessig (8:3) 46,5 g (72%) beige gefärbte Kristalle vom Schmp. 144 °C [5].

6-Nitro-5-methoxy-benzo[1.3]dioxol (4 a)

Man tropft zu einer Lösung von 16 g 5-Methoxy-benzo[1.3]dioxol [6] und 200 ml Eisessig bei 10 °C innerhalb von 30 min 25 ml konz. Salpetersäure ($D=1,39$), setzt 100 ml Eisessig zu und gießt 10 min nach beendeter Zugabe auf Eis. Aus Ethanol 19,7 g (95%) gelbe Nadeln vom Schmp. 145 °C [7].

5-Nitro-4.7-dimethoxy-benzo[1.3]dioxol (7 a)

Man rührt zu einer Lösung von 14 g 4.7-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol [8] und 200 ml Acetanhydrid portionsweise 23,6 g LiNO₃·H₂O, erwärmt nach beendeter Zugabe allmählich auf 70 °C und anschließend 1 Std. auf 80–85 °C. Man gießt das

Tab. II.

Nr.	Verbindung	Schmp. [°C]	Sdp. [°C/Torr]	Ausb. %	IR (KBr) ν_{NH_2} cm ⁻¹	Summenfor. (Mol.-Gew.)	Analysen	Schmp. ** [°C]	pK _{BH} ⁺
1 b	5-Amino-benzo[1.3]- dioxol	44 [13]	111—13/4	98	3390 3311	C ₇ H ₇ NO ₂ (137,13)	Ber. C 61,31 H 5,16 Gef. 61,54 5,12	134	5,000
2 b	4-Amino-benzo[1.3]- dioxol	34	90—91/5 [14]	66	3436 3344	C ₇ H ₇ NO ₂ (137,13)	Ber. C 61,31 H 5,15 Gef. 61,08 5,18	136	3,643
3 b	6-Amino-4-methoxy- benzo[1.3]dioxol	84 [5, 15]	133/2	99	3410 3290			151	4,563
4 b	6-Amino-5-methoxy- benzo[1.3]dioxol	56 [7]	125/2	95	3400 3289			129,5	4,887
5 b	5-Amino-4-methoxy- benzo[1.3]dioxol	64 [10]	104—10/2	75	3448 3356	C ₈ H ₉ NO ₃ (167,16)	Ber. C 57,48 H 5,43 Gef. 57,32 5,35	89	4,375
6 b	7-Amino-4-methoxy- benzo[1.3]dioxol	43	124—7/2	33	3333 3290	C ₈ H ₉ NO ₃ (167,16)	Ber. C 57,48 H 5,43 Gef. C 57,26 5,33	143	4,193
7 b	5-Amino-4.7-dimeth- oxy-benzo[1.3]dioxol	70 *	145—9/2,5	91	3356 3154	C ₁₁ H ₁₃ NO ₅ *	Ber. C 55,23 H 5,48 Gef. C 55,33 5,37	131	4,242
8 b	6-Amino-4.5-dimeth- oxy-benzo[1.3]dioxol	59	147—50/5	53	3472 3367	C ₉ H ₁₁ NO ₄ (197,18)	Ber. C 54,82 H 5,62 Gef. 54,64 5,75	134	4,047
9 b	7-Amino-4.5-dimeth- oxy-benzo[1.3]dioxol	55	166—70/5	13	3424 3344	C ₉ H ₁₁ NO ₄ (197,18)	Ber. C 54,82 H 5,62 Gef. 54,71 5,61	155	3,750
10 b	4-Amino-5.6-dimeth- oxy-benzo[1.3]dioxol	101—2	—	80	3401 3322	C ₉ H ₁₁ NO ₄ (197,18)	Ber. C 54,82 H 5,62 Gef. 54,92 5,61	148	3,178

* Das Amin **7 b** färbt sich an der Luft schon innerhalb weniger Minuten blau. Es wurde daher als Acetylderivat analysiert. — Sämtliche Amine ergeben nach Umkristallisation aus Cyclohexan farblose Kristalle.

** Schmelzpunkt des Acetylderivates.

abgekühlte Gemisch auf Eis/Wasser, läßt ca. 10 Std. bei Raumtemperatur stehen und saugt ab. Man wäscht neutral und kristallisiert aus wenig Ethanol evtl. unter Zusatz von wenig Wasser um. 10,6 g (60%) gelbe Nadeln vom Schmp. 100 °C -IR (KBr): ν_{NO_2} 1587 und 1351 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_6$ (227,17)

Ber. C 47,54 H 3,99 N 6,17

Gef. C 47,31 H 3,73 N 6,37

Benzo[1.3]dioxol-4-carbonsäureamid (2a)

Unter Eis/Wasser-Kühlung leitet man in eine intensiv gerührte Lösung von 60 g Benzo[1.3]dioxol-4-carbonsäurechlorid [9] und 300 ml absol. Benzol NH_3 -Gas bis zur Sättigung, saugt ab, schlämmt mit 800 ml kaltem Wasser auf und trocknet. Aus Wasser 52 g (97%) farblose Nadeln vom Schmp. 173 bis 174 °C.

— IR (KBr): ν_{NH_2} 3247, ν_{CONH_2} 1675 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3$ (165,14)

Ber. C 58,18 H 4,27 N 8,48

Gef. C 57,99 H 4,30 N 8,52

4-Methoxy-benzo[1.3]dioxol-5-carbonsäureamid (5a)

Darstellung wie bei 2a beschrieben aus 45 g 4-Methoxy-benzo[1.3]dioxol-5-carbonsäurechlorid [10]. Aus Wasser 34,2 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 146 °C [10]. — IR (KBr): ν_{NH_2} 3424 und 3154 cm^{-1} , ν_{CONH_2} 1661 cm^{-1} .

4-Methoxy-benzo[1.3]dioxol-7-carbonsäureamid (6a)

Unter Feuchtigkeitsausschluß tropft man zu einer Lösung von 50 g 4-Methoxy-benzo[1.3]dioxol-7-carbonsäure [5], 100 ml absol. Benzol und 1 ml N.N.Dimethylformamid 100 ml SOCl_2 , erhitzt 2 Std. nach beendeter Zugabe solange unter Rückfluß, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Man destilliert i. Vak. überschüssiges SOCl_2 und Benzol ab und setzt das Säurechlorid (aus Cyclohexan Schmp. 104 °C) ohne weitere Reinigung in die Säureamidbildung analog 2a ein. Aus Ethanol 48 g (96%) farblose Nadeln vom Schmp. 166 °C. — IR (KBr): ν_{NH_2} 3448 und 3135, ν_{CONH_2} 1695 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$ (195,17)

Ber. C 55,38 H 4,65 N 7,18

Gef. C 55,41 H 4,39 N 7,38

4.5-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-6-carbonsäureamid (8a)

Man überführt 18 g 4.5-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-6-carbonsäure [11] wie bei 6a beschrieben in das Säurechlorid und setzt dieses analog 2a in das Amid um. Aus Wasser 14,3 g (80%) farblose Nadeln vom Schmp. 138 °C. — IR (KBr): ν_{NH_2} 3436 und 3175, ν_{CONH_2} 1670 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (225,2)

Ber. C 53,33 H 4,92 N 6,22

Gef. C 53,15 H 5,11 N 6,32

4.5-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-7-carbonsäureamid (9a)

Darstellung aus 19 g 4.5-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-7-carbonsäure [12] wie bei 6a bzw. 2a beschrieben. Aus Wasser 14 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 178–179 °C. — IR (KBr): ν_{NH_2} 3367 und 3164, ν_{CONH_2} 1656 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (225,2)

Ber. C 53,33 H 4,92 N 6,22

Gef. C 53,31 H 5,14 N 6,36

5.6-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-4-carbonsäureamid (10a)

5.6-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-4-carbonsäure

Unter Feuchtigkeitsausschluß und unter N_2 rührt man zu einer auf -18°C gekühlten Lösung von 9 g Lithium, 92 g *n*-Butylbromid und 585 ml Ether eine Lösung von 5.6-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol und 1000 ml absol. Tetrahydrofuran, so daß die Temperatur -5°C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 2 bis 3 Std. bei Raumtemperatur und gießt in ein Gemisch von 300 g CO_2 (fest) und 1000 ml Ether, säuert vorsichtig mit verd. H_2SO_4 an, saugt ab und arbeitet den Filterrückstand und das Filtrat getrennt auf. Aus Aceton/Wasser (3:1) 122,5 g (68%) farblose Nadeln, Schmp. 184,5 °C. — IR (KBr): ν_{CO} 1712 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ (226,18)

Ber. C 53,10 H 4,46

Gef. C 53,25 H 4,45

5.6-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-4-carbonsäurechlorid

Man rührt ein Gemisch von 22,6 g 5.6-Dimethoxy-benzo[1.3]dioxol-4-carbonsäure, 400 ml absol.

Ether, 2 ml N.N-Dimethylformamid und 18 g SOCl_2 4 Std. bei Raumtemperatur, destilliert unter vermindertem Druck das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand durch Vak.-Destillation. Aus Cyclohexan 22 g (90%) zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 70°C , Sdp._{0,2} 137°C . — IR (KBr): ν_{CO} 1754 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClO}_5$ (244,64)

Ber. C 49,09 H 3,71

Gef. C 48,86 H 3,54

10 a: Wie bei **2 a** beschrieben aus 50 g Säure erhält man nach dem Umkristallisieren aus *n*-Propanol 48 g (96%) leicht rosa gefärbte Kristalle vom Schmp. $139-140^\circ\text{C}$. — IR (KBr): ν_{NH_2} 3413 und 3279, ν_{CONH_2} 1639 cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (225,2)

Ber. C 53,33 H 4,92

Gef. C 53,51 H 4,85

2.3-Dimethoxy-benzamid (**11 a**)

Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein Gemisch von 36,4 g 2.3-Dimethoxybenzoesäure, 59,5 g (36 ml) SOCl_2 und 0,5 ml N.N-Dimethylformamid 3 Std. unter Rückfluß, entfernt i. Vak. überschüssiges SOCl_2 , nimmt den Rückstand in absol. Benzol auf und arbeitet wie bei **2 a** beschrieben weiter. Aus Benzol 21,5 g (65%) farblose Kristalle, Schmp. 93°C . — IR (KBr): ν_{NH_2} 3470 und 3200, ν_{CONH_2} 1645 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ (181,2)

Ber. C 59,66 H 6,12 N 7,73

Gef. C 59,77 H 6,06 N 7,64

Darstellung der Amine **1 b**, **3 b**, **4 b** und **7 b**

Durch eine Lösung von 110 g Nitroverbindung **1 a** und 600 ml Methanol leitet man nach Zusatz von 5 g Palladium-Kohle (10% Pd) Wasserstoff. Dabei steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches auf ca. 50°C an. Nach Erreichen der Raumtemperatur (nach ca. 4–5 Std.) filtriert man unter N_2 den Katalysator ab, engt unter vermind. Druck ein und reinigt den Rückstand durch Vak.-Destillation. Weitere Angaben sind in der Tab. II ausgeführt.

Die Amine **3 b**, **4 b** und **7 b** wurden analog dargestellt.

Darstellung der Amine **2 b**, **5 b**, **6 b**, **8 b**, **9 b**, **10 b** und **11 b**

In eine Lösung von 24 g NaOH, 145 ml Wasser und 50 g Eis leitet man unter Rühren 9,5 g Chlor und gibt in einer Portion 18 g gepulv. Benzamid **2 a** zu. Nach Entfernen des Eisbads erwärmt man den Kolbeninhalt vorsichtig auf etwa 30°C , wartet den meist plötzlich eintretenden Temperaturanstieg auf ca. 50°C ab, setzt 20 ml Dioxan zu und erwärmt 1 Std. auf 50 bis 60°C . Nach der Zugabe von weiteren 24 g NaOH und 24 ml Wasser erhitzt man noch 1 Std. auf $70-80^\circ\text{C}$, kühlt auf 10°C ab und ethert aus. Man wäscht den ether. Extrakt mehrmals mit Wasser und trocknet über K_2CO_3 . Den öligen Rückstand reinigt man durch Destillation im Vakuum. Weitere Angaben enthält die Tab. II. Die Amine **5 b**, **6 b**, **8 b**, **9 b**, **10 b** und **11 b** wurden analog dargestellt.

2.3-Dimethoxy-anilin (**11 b**)

Aus 18,1 g 2.3-Dimethoxybenzamid (**11 a**) erhält man wie oben beschrieben einen etherischen Extrakt, der unter Kühlung zu einer Chlorwasserstoff-Ethanol-Lösung getropft wurde. Aus Methanol erhält man 14 g (74%) farbloses Amin-Hydrochlorid vom Zers.-P. 212°C . — Man rührt bei Raumtemperatur eine Suspension von 6 g Amin-Hydrochlorid, 20 ml Wasser, 100 ml Ether, 20 ml 5 N NaOH und ethert nach 1 Std. aus. Den Rückstand des mit Wasser neutral gewaschenen Extrakts reinigt man durch Vak.-Destillation. 4,5 g (92%) farbloses Öl Sdp. $85^\circ\text{C}/8\text{ Torr}$. — IR (kapillar): ν_{NH_2} 3450 und 3370 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (153,2)

Ber. C 62,73 H 7,24 N 9,14

Gef. C 62,75 H 7,49 N 9,54

Bestimmung der pK_{BH^+} -Werte

Wir benutzten das pH-Meter der Firma Radiometer, Copenhagen (Typ PHM 26c), das elektronische pH-Messungen im Bereich von $-0,5$ bis $15,4$ pH-Einheiten ermöglicht.

Aufgrund seiner hohen Eingangsimpedanz von mehr als 10^{12} ist das Gerät für genaueste Messungen (Reproduzierbarkeit $\pm 0,002\text{ pH}$) mit hochohmigen Elektroden geeignet.

Als Meßgerät diente ein doppelwandiges Becherglas, das an ein Thermostat angeschlossen war. Es war verschließbar mit einem Deckel, der Öffnungen für zwei Elektroden, Thermometer, N_2 -Einleitung

und Titriergerät besaß. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Die untersuchten Amin·Hydrochlorid wurden vor der Messung umkristallisiert und nochmals dünn-schichtchromatographisch auf ihre Reinheit geprüft.

Solvenszusammensetzung

Die beiden Komponenten, Wasser und Dioxan, wurden auf 20 °C eingestellt und bei dieser Temperatur zusammengegeben. Durch Erwärmen auf 25 °C wurde die Volumenkontraktion weitgehend ausgeglichen. Die sehr geringe Volumendilatation der Gemische berücksichtigten wir nicht.

Durchführung der Messung

Mit der Glaselektrode und einer Kalomelektrode als äußere Ableitung (Ketten mit Überführung) wurde in einer Reihe von Lösungsmittelgemischen der pHs'-Wert bestimmt. Vor jeder Meßreihe wurde eine Eichung des pH-Meters gegen die Pufferlösung von pH 4 bis 9 vorgenommen und die Elektrodenfunktion mit einer NBS-Standardpufferlösung (pH 6,87 bei 25 °C) überprüft.

Man entnahm jeweils 50 ml der Meßlösung und hielt die Temperatur bei $25^{\circ} \pm 0,2$. Die Meßlösung wurde mit der betreffenden Titerlösung (KOH in Dioxan/Wasser-Gemisch) unter N₂ titriert. Um einen möglichst genauen Diagrammverlauf darstellen zu können, wurden bei jeder Titration mit der Mikrobürette der Fa. Ströhlein (Ablesegenauigkeit 0,002 ml) über 40 Punkte ermittelt. Da die Quellschicht der Glaselektrode sich mit der Zeit ändert, wurden die pHs'-Werte schnellstens abgelesen. Wir stellten die Änderung des mit Hilfe eines pH-Meters gemessenen pHs'-Wertes als Funktion des verbrauchten Meßlösungsvolumens graphisch dar und erhielten in der Regel eine S-förmige Titrationskurve, deren Wendepunkt den Äquivalenzpunkt anzeigte. Die beim Wert des halben Reaktionsvolumens angelegte Senkrechte schneidet die Titrationskurve. Von diesem Schnittpunkt liest man den zugehörigen pHs'-Wert auf der Ordinate ab.

Die pH- bzw. pHs'-Messungen wurden sowohl in wäßrigen als auch in Dioxan/Wasser-Mischungen mit den gleichen Geräten durchgeführt.

- [1] 41. Mitteil.: F. Dallacker u. K. Ditzgen, Z. Naturforsch. **30 c**, 1 (1975).
- [2] F. Dallacker u. H. Zegers, Liebigs Ann. Chem. **689**, 158 (1965).
- [3] Huang-Minlon, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 957 (1937).
- [4] F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2663 (1969).
- [5] A. F. Wagner, E. Walton, A. N. Wilson, J. O. Roddin, F. W. Holly, N. G. Brink u. K. Folkers, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4983 (1959).
- [6] F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2667 (1969).
- [7] E. Simonitsch, H. Frei u. H. Schmid, Monatsh. Chem. **88**, 541 (1957).
- [8] F. Dallacker, Chem. Ber. **102**, 2671 (1969).
- [9] F. Dallacker, E. Thiemann u. P. Uddrich, Chem. Ber. **104**, 2347 (1971).
- [10] T. R. Govindachari u. S. Prabhakar, Indian J. Chem. **1**, 8, 348 (1961); C. A. **60**, 573 (1964).
- [11] C. K. Atal, P. N. Moza u. A. Pelter, Tetrahedron Lett. **1968**, 1397.
- [12] Diss. G. Schmets, TH Aachen, 1966.
- [13] E. Steck, J. Buck u. L. Fletscher, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4414 (1957).
- [14] A. Meisels u. F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6328 (1957); B. R. Pai, Indian J. Chem. **2**, 449 (1964); C. A. **62**, 7814 (1965).
- [15] F. Dallacker u. G. Adolphsen, Liebigs Ann. Chem. **691**, 136 (1966); P. F. Anderson, L. H. Briggs, T. Cebald u. M. A. Trotman, J. Chem. Soc. **1964**, 1026.