

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II*)

7. Alkylierung aromatischer Amine

Von Dr. R. STROH**), Dr. J. EBERSBERGER, Dr. HANS HABERLAND und Dr. WILLI HAHN
Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen

Mit Hilfe katalytischer Mengen von Aluminium, das sich in aromatischen Aminen unter Amid-Bildung löst, gelingt es, Olefine bei erhöhter Temperatur in aromatische Amine als Alkyl-Gruppen in o-Stellung zur Amino-Gruppe einzuführen. Damit ist eine neue präparative Methode zur Herstellung der sonst schwer zugänglichen o-alkyl-substituierten aromatischen Amine gegeben. Die Reaktion läßt sich durch Aluminiumchlorid oder andere Friedel-Crafts-Katalysatoren noch aktivieren. Dagegen erhält man mit katalytischen Mengen von Amiden der Alkali- und Erdalkalimetalle und Olefinen nur am Stickstoff substituierte Amine.

I. Kernalkylierung aromatischer Amine

- A) Grundreaktion und Katalysator
- B) Äthylierung prim. aromatischer Amine
- C) Äthylierung von Diaminen
- D) Äthylierung von sek. Aminen
- E) Propylierung und Butylierung aromatischer Amine

II. N-Alkylierung aromatischer Amine

- A) Katalysatoren
- B) N-Äthylierung aromatischer Amine
- C) N-Propylierung und N-Butylierung aromatischer Amine

III. Reaktionsmechanismen

IV. Zusammenfassung

I. Kernalkylierung aromatischer Amine

A) Grundreaktion und Katalysator

Aluminium in Form von Staub (Bronze), Pulver oder Schnitzeln löst sich in Anilin¹⁾ beim Erwärmen unter H₂-Entwicklung und Bildung von Aluminiumanilid. Preßt man in die Lösung von Aluminiumanilid in überschüssigem Anilin Äthylen unter Steigerung der Temperatur auf 330 °C ein, so wird das Äthylen rasch aufgenommen. Die Reaktion kommt zum Stillstand, wenn 2 Mol Äthylen auf 1 Mol Anilin verbraucht sind. Die destillative Aufarbeitung ergibt als Hauptprodukt ein bei K_p₇₆₀ 240 °C siedendes primäres Amin. Nach dem Ergebnis der Analyse liegt ein Diäthyl-anilin vor. Die Ermittlung der Konstitution (s. u.) ergab, daß es sich um 2,6-Diäthyl-anilin handelt.

Diese Grundreaktion war der Ausgangspunkt für weitere Arbeiten, in denen auf breiter Basis die Umsetzung von Olefinen mit aromatischen Aminen, Phenolen und Kohlenwasserstoffen untersucht wurde. Im folgenden wird über die Alkylierung aromatischer Amine mit Olefinen berichtet.

Der bei der Äthylierung des Anilins wirksame Katalysator ist das Aluminiumanilid. Um eine rasche Lösung des Aluminiums zu erzielen, kann man das letztere mit etwas Sublimat aktivieren. Destilliert man das Anilin von dem in Anilin löslichen Aluminiumtrianilid ab, so erhält man letzteres als grau-grünliche, feste Masse, die pulverisiert manchmal an der Luft entflammt und mit Wasser oder Alkoholen unter Zersetzung heftig reagiert.

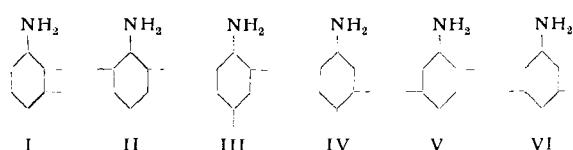
Eine Isolierung des Aluminiumanilids ist für die Alkylierungsreaktion in keinem Fall erforderlich. Im allgemeinen verwendet man 1–3% Aluminium, bezogen auf das Gewicht des Amins.

300 g Anilin, 6 g Aluminium in Form von Grieß, Pulver oder Spänen und 0,1–0,2 g Sublimat werden in einem Hochdruckautoklaven auf 330–340 °C erhitzt. Während des Hochheizens findet die Aluminiumanilid-Bildung unter Wasserstoff-Entwicklung statt. Der entstandene Wasserstoff kann im Autoklaven verbleiben, so daß man sofort, wenn die Reaktionstemperatur erreicht ist, Äthylen bis zu einem Druck von 200 atm aufpressen kann. Die Reaktion setzt sofort unter Druckabnahme ein. Von Zeit zu Zeit wird Äthylen nachgepreßt. Die Reaktion ist beendet, sobald 2 Mol Äthylen pro Mol Anilin verbraucht sind. Das ist nach etwa 2 bis 2½ h der Fall.

Man zersetzt das Reaktionsgemisch mit Natronlauge, trennt die wäßrige Schicht ab und rektifiziert. Die Hauptmenge, 2,6-Diäthyl-anilin, siedet bei K_p₁₀ 110 °C und wird in einer Ausbeute von 85–88% d. Th. erhalten. Als Nebenprodukte entstehen geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen sowie nieder- und höher-siedende Amine.

Der Beweis, daß tatsächlich die überraschende, zweifache o-Substitution eintritt, wurde folgendermaßen erbracht:

Von den sechs möglichen Isomeren



sind 2,4- und 2,5-Diäthylanilin (III und V) in der Literatur²⁾ beschrieben und mit dem gefundenen Produkt nicht identisch. Die Entaminierung durch Verkochen der Diazonium-Verbindung mit Formaldehyd oder Zinn(II)-chlorid führt zu einem Diäthylbenzol, das bei der Oxydation mit Permanganat Isophthalsäure ergab, die in Form ihres Dimethylesters identifiziert wurde. Damit scheiden auch 2,3- und 3,4-Diäthylanilin (I und IV) aus. Es standen also nur noch die Isomeren 2,6- und 3,5-Diäthylanilin (II und VI) zur Diskussion. Die Unbeständigkeit der Diazonium-Verbindung sowie die selbst beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge nur schwer verseifbare Acetyl-Verbindung sprachen für Formel II. Ein eindeutiger Beweis für die 2,6-Stellung der Äthyl-Gruppen war schließlich die Identität des aus der Diazonium-Verbindung erhaltenen Phenols mit dem in der Literatur bekannten 2,6-Diäthylphenol (Fp 38 °C). Letzteres entsteht auch

*) Vgl. auch die vorangegangenen Beiträge der Reihe in dieser Ztschr.: 1. W. Franke u. R. Kraft, Über Synthesen mit Acetessigaldehyd (67, 395 [1955]). 2. H. Stetter, Darstellung langketiger Carbonsäuren, ausgehend von Cyclohexandion-(1,3) (67, 769 [1955]). 3. Roland Mayer, Der Cyclopentanon-o-carbonsäureester und seine präparative Bedeutung (68, 169 [1956]). 4. G. Quadbeck, Ketone in der präparativen organischen Chemie (68, 361 [1956]). 5. L. Horner u. Helmut Hoffmann, Präparative und analytische Bedeutung tertiärer Phosphine und verwandter Verbindungen (68, 473 [1956]). 6. H. Hörmann, Reduktion von Carbonyl-Verbindungen durch komplexe Hydride (68, 601 [1956]).

**) Die hier beschriebene Kernalkylierung aromatischer Amine mit Aluminium als Katalysator wurde erstmals am 26. 4. 1956 anlässlich des Chemiker-Treffens in Salzburg durch einen von uns (St.) mitgeteilt (s. diese Ztschr. 68, 387 [1956]). – Im Juni-Heft des J. org. Chemistry (27, 711–713 [1956]) erschien eine Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium der Ethyl Corporation, wonach dort unabhängig von uns die gleiche Reaktion gefunden wurde. – Das Verfahren ist Gegenstand verschiedener Patentanmeldungen der Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen.

1) DRP. 287601 [1914] BASF; Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 72, 123 [1914–1916].

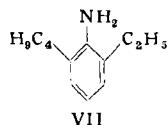
2) Copenhagen u. Reid, J. Amer. chem. Soc. 49, 3161 [1927]; A. Voswinkel, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 316 [1889]; K. v. Auwers, M. Lachner u. H. Bundesmann, ebenda 58, 48 [1925].

bei der Äthylierung von Phenol in Gegenwart von Aluminiumphenolat³). Es liefert bei der Oxydation mit Chromsäure das bekannte 3,5,3',5'-Tetraäthyl-diphenochinon⁴).

Die bei der Äthylierung des Anilins in geringerer Menge entstehende niedriger siedende Base (K_p ₇₆₀ 213 °C) wurde als o-Äthylanilin identifiziert, das mit der von J. v. Braun und O. Bayer⁵) durch hydrierende Spaltung von Indol erhaltenen Base identisch war.

Aus den höher siedenden Fraktionen läßt sich eine bei K_p ₁₀ 126–127 °C siedende Base abtrennen, deren Analyse auf ein „Triäthyl-anilin“ hinweist. Die Substanz verbraucht bei der Titration mit Bromlauge 1 Mol Brom und ist mit dem in der Literatur⁶) beschriebenen 2,4,6-Triäthyl-anilin nicht identisch.

Die Oxydation des durch Entamidierung erhaltenen Kohlenwasserstoffes ergab Isophthalsäure. Das Ultrarotspektrum sowohl des Amins als auch des Kohlenwasserstoffes wies auf zwei metaständige Alkyl-Gruppen, unter denen sich keine tert. Butyl-Gruppe befinden konnte. Diese Befunde und die Tatsache, daß das gleiche Produkt auch durch Butylierung von o-Äthylanilin mit Butylen erhalten wird (s. u.), sprechen für das Vorliegen des 2-Äthyl-6-sek.-butylenanilins. Entgegen allen Erwartungen wird hier eine o-ständige Äthyl-Gruppe weiter äthyliert; die p-Stellung im Anilin-Rest bleibt also frei.



Da bei der Äthylierung des Anilins o-Äthylanilin beobachtet wird, kann man annehmen, durch Unterbrechung der Reaktion nach Aufnahme von 1 Mol Äthylen im wesentlichen o-Äthylanilin erhalten zu können. Das ist jedoch nicht der Fall. Eine reaktionskinetische Untersuchung zeigt vielmehr, daß beide Stufen mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen, so daß stets die für diesen Verlauf errechnete Menge Mono- und Diäthyl-anilin entsteht (s. Bild 1).

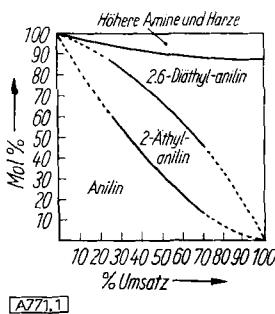


Bild 1
Zusammensetzung eines Äthylierungsgemisches in Abhängigkeit vom Umsatz

Wie man aus Bild 1 sieht, entstehen bis zu 15% höher alkylierter Amine und Harze. Durch Weiterentwicklung des Katalysators ließ sich die Reaktionstemperatur senken und die Reaktionszeit verkürzen, wobei gleichzeitig die Bildung der Nebenprodukte weitgehend zurückgedrängt wurde. Es zeigte sich nämlich, daß der Zusatz von Aluminiumchlorid und anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Zinn-tetrachlorid, Titan-tetrachlorid, Silicium-tetrachlorid, Borfluorid oder Zinkchlorid zum Aluminium-

³) DBP. 944014 [1956]; Farbenfabriken Bayer, Erf. R. Stroh u. R. Seydel.

⁴) K. v. Auwers u. G. Wittig, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1275 [1924].

⁵) J. v. Braun, O. Bayer u. G. Blessing, ebenda 57, 398 [1924].

⁶) W. B. Dillingham u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 60, 2606 [1938].

anilid die Reaktion bedeutend aktiviert. Der günstige Einfluß dieser Zusätze ist überraschend, da Anilin mit Friedel-Crafts-Katalysatoren sehr stabile Komplexe bildet, denen im allgemeinen eine katalytische Wirkung abgesprochen wird⁷).

Während sich aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenole mit Friedel-Crafts-Katalysatoren und Olefinen bekanntlich sehr leicht alkylieren lassen, besteht die Ansicht, daß nur tert. oder durch N-Acylierung geschützte prim. und sek. Anilinbasen einer Alkyl-Substitution zugänglich sind. Dabei soll die Substitution in p-Stellung zur Amino-Gruppe eintreten⁸.

Die Äthylierung von Anilin mit $AlCl_3$ allein ergibt bei geringen Umsätzen 2-Äthyl-anilin in schlechter Ausbeute. Es entstehen in der Hauptsache harzartige Rückstände und Kohlenwasserstoffe. Dies ändert sich sofort bei der Verwendung von Aluminiumanilid und Aluminiumchlorid als Katalysator. Ein Optimum an Umsatz und Ausbeute erhält man bei dem molaaren Verhältnis von Aluminium:Aluminiumchlorid = 2:1. Dabei lassen sich Ausbeuten von 96% an 2,6-Diäthyl-anilin leicht erreichen.

Überraschend ist ferner, daß die Kernalkylierung auch mit Alkalimetallen und Aluminiumchlorid möglich ist, während Alkalimetalle allein — wie im Abschnitt II beschrieben — nur zur Alkylierung am Stickstoff führen. Auch der Zusatz von Jod und Jod-Verbindungen wie Nickeljodid, Phosphortrijodid und anderen wirkt aktivierend bei der Kernalkylierung mit Aluminiumanilid als Katalysator.

Herstellung von 2,6-Diäthyl-anilin (Aktivierung mit Aluminiumchlorid)

Man löst 18 g Aluminiumchlorid in 300 g Anilin und setzt diese Lösung zusammen mit 6 g Aluminium in einem Hochdruckautoklav ein. Die Aluminiumanilid-Bildung tritt gewöhnlich während des Anheizens ohne weiteres ein, kann aber auch durch kleine Mengen Sublimat zusätzlich aktiviert werden. Sobald die Temperatur 300 °C beträgt, preßt man Äthylen bis zu 200 atm. auf. In dem Maße, wie das Äthylen verbraucht wird, drückt man Äthylen nach. Die Reaktion ist nach etwa 40 bis 50 min beendet. Der Äthylenverbrauch beträgt 2 Mol Äthylen pro Mol Anilin.

Herstellung von o-Äthylanilin

o-Äthylanilin kann man darstellen, indem man die Äthylierung vorzeitig abbricht. So erhält man z. B. bei einem Äthylen-Verbrauch von 1,2 Mol Äthylen ein Amin-Gemisch, das zu 23,3% aus Anilin, 37,5% aus 2-Äthylanilin und 37,0% aus 2,6-Diäthylanilin besteht und das man durch fraktionierte Destillation trennen kann. Unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Anilins betragen die Ausbeuten 48,8% 2-Äthylanilin und 48,3% 2,6-Diäthyl-anilin.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wird durch die Rektifikationskurven des Bildes 2 veranschaulicht.

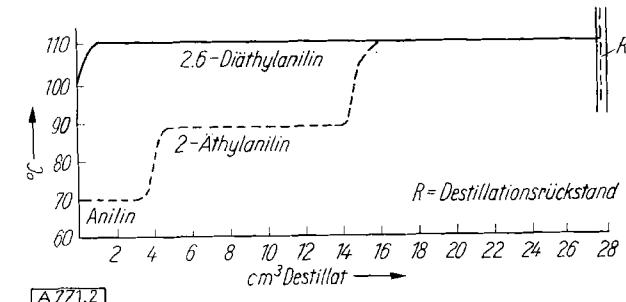


Bild 2
Rektifikationskurven von 2-Äthyl- und 2,6-Diäthylanilin
Siedepunkte bei 10 Torr

⁷) Houben-Weyl, IV. Aufl. Bd. IV/2, S. 89; D. Kästner, diese Ztschr. 54, 281 [1941].

⁸) S. z. B. Klages: Lehrb. d. organ. Chemie, Berlin 1953, Bd. I/2, S. 932.

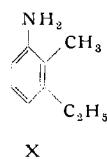
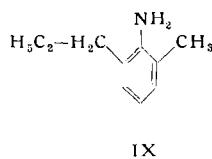
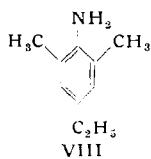
B) Äthylierung primärer aromatischer Amine

Die Ausdehnung des Alkylierungsverfahrens auf die Toluidine, Xylidine usw. bestätigte die Beobachtung beim Anilin.

Bei der Äthylierung von o-Toluidin wird nur 1 Mol Äthylen aufgenommen unter Bildung des 2-Methyl-6-äthylanilins. Beim p-Toluidin erfolgt die Aufnahme von 2 Molen Äthylen, wobei das 4-Methyl-2,6-diäthylanilin in vorzüglicher Ausbeute entsteht. Das m-Toluidin ergibt das 3-Methyl-2,6-diäthylanilin. Völlig analog verläuft auch die Substitution der Xylidine. So entsteht aus dem sym. m-Xylidin das 3,5-Dimethyl-2,6-diäthylanilin; in das asym. m-Xylidin kann, da eine o-Stellung bereits besetzt ist, nur eine Äthyl-Gruppe eintreten unter Bildung des 2,4-Dimethyl-6-äthylanilins.

Das einzige Beispiel, bei dem bisher eine p-Substitution beobachtet wurde, ist das vic. m-Xylidin. Die Äthylenaufnahme entspricht dem Eintritt einer Äthyl-Gruppe.

Es können entstanden sein:



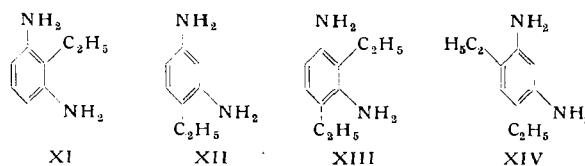
Einen ersten Hinweis für das Vorliegen von VIII lieferte die Brom-Titration, bei der keine freie p-Stellung nachgewiesen werden konnte. Darauf wurde das Amin nach vorsichtiger Diazotierung mit alkalischer Zinn(II)-chlorid-Lösung entaminiert und der erhaltene Kohlenwasserstoff oxydiert. Die Permanganat-Oxydation lieferte eindeutig Trimesinsäure, die als Methylester identifiziert wurde. Daraus ergab sich, daß die Äthyl-Gruppe beim vic. m-Xylidin in p-Stellung zur Amino-Gruppe eingetreten ist.

Verschiedene Versuche zeigten, daß 2-Methyl-6-äthylanilin sich weiter äthylieren läßt. Auf 1 Mol o-Toluidin werden unter verschiedenen Bedingungen 2 Mole Äthylen aufgenommen. Eine Brom-Titration ergibt, daß nicht etwa die p-Stellung besetzt worden ist. Die Aufarbeitung zeigt vielmehr, daß sowohl ein 2-Äthyl-6-n-propylanilin als auch ein 2-Methyl-6-sek.-butylanilin entstehen.

Von den Chlor-anilinen läßt sich das o-Chloranilin in das 2-Chlor-6-äthylanilin und das m-Chloranilin in das 3-Chlor-2,6-diäthylanilin überführen. Auch die Naphthylamine lassen sich äthylieren.

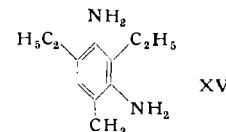
C) Äthylierung von Diaminen

Auch die Alkylierung von aromatischen Diaminen ist ohne weiteres möglich. Um gute Umsätze zu bekommen, setzt man dem Diamin zweckmäßig fertiges Aluminium-anilid zu. Die Reaktion verläuft am günstigsten mit etwa 1,5–2% Aluminium in Form von Aluminumanilid. Die Menge des überschüssigen Anilins hat keinen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Es wird bei der Aufarbeitung des Ansatzes zum großen Teil unverändert zurückhalten. m-Phenyldiamin nimmt in Gegenwart von Aluminumanilid ab 280 °C lebhaft Äthylen auf. Das Äthylierungsgemisch läßt sich mit der Drehbandkolonne in drei Fraktionen zerlegen. Die Analyse der 1. Fraktion weist auf ein monoäthyliertes Phenylendiamin; die 2. Fraktion ist ebenfalls in der Hauptsache Monoäthyl-Derivat mit einem geringen Gehalt an Diäthyl-Produkt; die 3. Fraktion entspricht den theoretischen Werten für ein diäthyliertes m-Phenyldiamin.



Die am niedrigsten siedende Verbindung ist 2-Äthyl-1,3-diaminobenzol (XI), Fraktion 2 ist 4-Äthyl-1,3-diaminobenzol (XII)⁹, Fraktion 3 ist 4,6-Diäthyl-1,3-diaminobenzol (XIV). Ausbeutemäßig entfallen 40% des Reaktionsproduktes nach Abdestillieren der Monoamine auf Fraktion 1, 33% auf Fraktion 2 und 20% auf Fraktion 3. Diese Verhältnisse lassen sich jedoch durch die Reaktionsdauer variieren.

Noch leichter und einheitlicher verläuft die Äthylierung des 2,4-Toluylendiamins in Gegenwart von Aluminumanilid als Katalysator. In etwa 90% Ausbeute entsteht das 4-Methyl-2,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol.



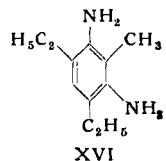
⁹) Vgl. Weisweiler, Mh. Chemie 21, 41 [1900].

Ausgangsamin	Äthylierungsprodukt	Ausb. %	Kp °C (Torr)	Derivate Fp °C
Anilin	2,6-Diäthylanilin	96	111 (10)	Ac. 137–138 Bz. 232–233
Anilin	2-Äthylanilin	49	89 (10)	Bz. 153–154
Anilin	2-Äthyl-6-sek.-butylanilin	—	126–127 (10)	Bz. 198–200
o-Toluidin	2-Methyl-6-äthylanilin	87	101 (10)	Ac. 126–127 Bz. 196–198
o-Toluidin	2-Äthyl-6-n-propylanilin	—	121 (10)	Bz. 187–188
o-Toluidin	2-Methyl-6-äthylanilin	—	118–121 (10)	Bz. 200–201
m-Toluidin	3-Methyl-2,6-diäthylanilin	93	125 (10)	Ac. 153–154 Bz. 208–210
p-Toluidin	4-Methyl-2,6-diäthylanilin	95	121 (10)	Ac. 165 Bz. 215–217
p-Toluidin	4-Methyl-2-äthylanilin	—	106 (10)	Ac. 131–132 Bz. 175–176
p-Toluidin	4-Methyl-2-äthyl-6-sek.-butylanilin	—	132–136 (10)	Bz. 197–198
vic.-m-Xylidin . .	2,6-Dimethyl-4-äthylanilin	80	95 (5)	Ac. 150–151
asymp.-m-Xylidin .	2,4-Dimethyl-6-äthylanilin	85	102–104 (3,5)	Ac. 156
sym.-m-Xylidin .	3,5-Dimethyl-2,6-diäthylanilin	79	102–103 (0,65) EP 46,4	Ac. 205–206
o-Propylanilin . .	2-Äthyl-6-propylanilin	75	124 (10)	Bz. 190
o-Chloranilin . .	2-Chlor-6-äthylanilin	85	108–110 (10)	Ac. 115–116
m-Chloranilin . .	3-Chlor-2,6-diäthylanilin	94	137–139 (10)	Ac. 154–155
m-Chloranilin . .	3-Chlor-2-äthylanilin	—	121–124 (10)	Ac. 141–142
m-Chloranilin . .	3-Chlor-6-äthylanilin	—	114–116 (10)	Ac. 165–166

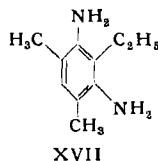
Tabelle 1. Kernäthylierte primäre Monoamine

Ac. = Acetyl-Verbindung Bz. = Benzoyl-Verbindung

Völlig analog und ebenfalls mit vorzüglicher Ausbeute verläuft die Äthylierung des 2,6-Toluylendiamins. Man erhält das 2-Methyl-4,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol (XVI). Das 4,6-Dimethyl-1,3-diaminobenzol nimmt, wie zu erwarten, nur 1 Mol Äthylen auf, das als Äthyl-Gruppe zwischen die beiden Amino-Gruppen tritt. Es ist das 4,6-Dimethyl-2-äthyl-1,3-diaminobenzol (XVII) entstanden.



XVI



XVII

Auch die Kernalkylierung der Phenylendiamine läßt sich durch Zusatz von Aluminiumchlorid aktivieren. Mit 2–4% Aluminiumchlorid, bezogen auf das Diamin, und einem Gehalt von 2% Aluminium in Form von Aluminiumanilid erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 50%. Man erhält mit diesem Katalysator z. B. aus 2,4-Toluylendiamin in 95% Ausbeute das 4-Methyl-2,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol. Bei 280 °C wird unter diesen Bedingungen auch das im Gemisch enthaltene Anilin äthyliert. Es reagiert aber wesentlich langsamer als das Diamin und geht in 2-Äthylanilin über. 2,6-Diäthyl-anilin ist nur spurenweise vorhanden.

Herstellung von 4-Methyl-2,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol

200 g 2,4-Toluylendiamin werden mit 8 g wasserfreiem Aluminiumchlorid und 150 g einer Lösung von Aluminiumanilid in Anilin (Gehalt: 3 g Aluminium) in einem Rührautoklaven auf 280 °C erhitzt und 200 atm Äthylen aufgedrückt. Die Reaktion setzt sofort unter Äthylen-Verbrauch ein. Ist der Druck auf 100 bis 150 atm gefallen, so wird er jeweils wieder durch erneutes Nachpressen von Olefin auf 200 atm ergänzt. Nachdem im Verlauf von 2–2½ h etwa 100 g Äthylen aufgenommen worden sind, wird die Reaktion wesentlich langsamer. Man läßt nun das Reaktionsgemisch abkühlen, entspannt den Autoklaven und schüttelt das Rohprodukt zur Entfernung des Katalysators mit verdünnter Natronlauge durch. Bei der fraktionierten Destillation des Amin-Gemisches erhält man ca. 70% des Anilins unverändert zurück; der Rest ist in 2-Äthylanilin übergegangen. Der Diamin-Anteil siedet bis auf einen kleinen Vorlauf konstant bei 164 °C unter 10 Torr. Es ist in 95%iger Ausbeute das 4-Methyl-2,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol entstanden (hellgelbe viscose Flüssigkeit, Diacetyl-Verbindung Fp 310–312 °C).

Noch rascher verläuft die Äthylierung des 2,6-Toluylendiamins in Gegenwart von Aluminiumanilid und Aluminiumchlorid. Sie führt quantitativ zum 2-Methyl-4,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol. In diesem Falle ist die Äthylierung des Anilins nicht so stark behindert, so daß dieses bei genügend langer Reaktionsdauer in 2,6-Diäthylanilin übergeht.

Die Aktivierung des Aluminiumanilids mit Aluminiumchlorid erlaubt beim m-Phenyldiamin die Einführung einer dritten Äthyl-Gruppe unter Bildung von 2,4,6-Triäthyl-1,3-diaminobenzol. Auch das 2,4-Diäthyl-1,3-diaminobenzol (XIII) kann man nach dieser Arbeitsweise isolieren.

Die Verhältnisse bei der Alkylierung des Benzidins liegen ähnlich wie bei den beschriebenen Diaminen. Die Amid-Bildung tritt beim Erhitzen von Benzidin mit Alu-

minum offenbar nicht oder nur in geringem Maße ein, so daß unter Normalbedingungen eine Äthylen-Aufnahme (300–340 °C) nicht stattfindet. Verwendet man auch hier fertiges Aluminiumanilid, so wird zunächst langsam, später rascher, Äthylen aufgenommen. Neben 2-Äthyl- und 2,6-Diäthylanilin läßt sich über die Acetyl-Verbindung eine Substanz abscheiden, die aus Dimethylformamid in farblosen Blättchen kristallisiert. Die Analyse weist auf die Diacetyl-Verbindung eines Tetraäthylbenzidins. Die Base selbst ist ein hochviscose Öl und bildet ein schwer-lösliches Dihydrochlorid. Analog zu den bisher beobachteten Substitutionsregelmäßigkeiten und aus dem Verhalten des Tetraäthyl-benzidins wird man annehmen dürfen, daß die Äthyl-Gruppen in o-Stellung zu den Amino-Gruppen stehen. Die Äthylierung des Benzidins läßt sich durch Zusatz von Aluminiumchlorid beschleunigen bei gleichzeitiger Senkung der Reaktionstemperatur auf 280 °C.

Äthylierung des Benzidins (Tetraäthyl-benzidin)

200 g Benzidin, 9 g wasserfreies Aluminiumchlorid und 150 g einer Lösung von Aluminiumanilid (3 g Aluminium) in Anilin werden in einem Rührautoklaven bei 280–300 °C mit Äthylen von 200 atm umgesetzt. Nach Überwindung einer etwas träge verlaufenden Anfangsstufe geht die Reaktion verhältnismäßig schnell und ist nach 3–3½ h beendet. Die Äthylen-Aufnahme beträgt 180–200 g. Der Ansatz wird zur Aufarbeitung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die Monoamine fraktioniert destilliert. Man erhält 20% 2-Äthylanilin und 80% 2,6-Diäthylanilin, bezogen auf das eingesetzte Anilin. Der Benzidin-Anteil stellt eine zähviscose Masse dar, die sich unter 7 Torr bei etwa 250 °C mit leichter Zersetzung destillieren läßt. Das Rohprodukt besteht aus ca. 80% Tetraäthyl-benzidin und enthält noch niederathylierte Benzidine. Das Tetraäthyl-benzidin läßt sich in Form einer Diacetyl-Verbindung (Fp 346–348 °C) oder als Dihydrochlorid (Fp 229–231 °C) rein gewinnen.

Ausgangsamin	Alkylierungsprodukt	Ausb.	Kp °C (Torr)	Derivate Fp °C
m-Phenyldiamin	2-Äthyl-1,3-diaminobenzol	bis 40%	140 (5) 151 (10)	DiAc. 333–335
m-Phenyldiamin	4-Äthyl-1,3-diaminobenzol	bis 30%	145 (5) 159 (10)	DiAc. 229–230
m-Phenyldiamin	2,4-Diäthyl-1,3-diaminobenzol	bis 20%	160 (10)	DiAc. 305–307
m-Phenyldiamin	4,6-Diäthyl-1,3-diaminobenzol	bis 20%	150 (5) 167 (10)	DiAc. 272–274
m-Phenyldiamin	2,4,6-Triäthyl-1,3-diaminobenzol	90%	157 (5) 169 (10)	DiAc. 318–320
2,4-Toluylendiamin	4-Methyl-2,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol	95%	150 (5) 164 (10)	DiAc. 311–312
2,6-Toluylendiamin	2-Methyl-4,6-diäthyl-1,3-diaminobenzol	96%	154 (5) F 75–77 °	DiAc. 324–326
4,6-Dimethyl-1,3-diaminobenzol	4,6-Dimethyl-2-äthyl-1,3-diaminobenzol	85%	154 (7)	DiAc. 325–327
Benzidin	3,3',5,5'-Tetraäthylbenzidin	~80%	~250 (7)	DiAc. 346–348 ·2 HCl 229–231

Tabelle 2. Äthylierte Diamine

Di Ac. = Diacetyl-Verbindung ·2 HCl = Dihydrochlorid

D) Kernalkylierung sekundärer Amine

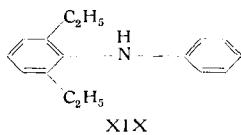
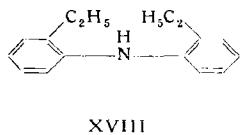
Aluminium reagiert mit Diphenylamin ebenfalls unter Amid-Bildung; man benötigt nur wesentlich längere Zeiten als beim Anilin. Die Äthylen-Aufnahme verläuft dann sehr schnell zu Diäthyl-diphenylamin, einem o-Disubstitutionsprodukt. Die gleiche Substanz erhält man, wenn man in Gegenwart einer Aluminiumanilid-Lösung arbeitet.

Herstellung von 2,2'-Diäthyl-diphenylamin

In einem Hochdruckautoklaven läßt man auf 200 g Diphenylamin und 150 cm³ einer Aluminiumanilid-Lösung in Anilin (3 g Aluminium enthaltend) bei 310–320 °C Äthylen einwirken. In 3 h werden rund 150 g Äthylen aufgenommen. Dann kommt die Reaktion zum Stillstand. Die Aufnahme entspricht einem Umsatz von 2 Mol Äthylen pro Mol Amin (Anilin + Diphenylamin).

Das Amin-Gemisch wird nach dem Entfernen des Katalysators mit Natronlauge im Vakuum fraktioniert destilliert. Es besteht praktisch völlig aus 2,6-Diäthylanilin und einem diäthylierten Diphenylamin. $K_p = 173^\circ\text{C}$. Ausbeute 95 % d. Th.

Die Äthylierung in *o*-Stellung zum Stickstoff wurde wie folgt bewiesen: Da die Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen des Amins in öiger Form anfielen, wurde das kristalline Nitrosamin hergestellt, das sich aus dem Hydrochlorid in Alkohol mit wässriger Nitrit-Lösung leicht bildet. Da mit *o*-Substitution zu rechnen war, standen zur Diskussion:



Der Konstitutionsbeweis wurde über die *p*-Nitroso-Verbindung, die durch Umlagerung des *N*-Nitrosamins erhalten wurde, geführt. Bei der alkalischen Hydrolyse dieser *p*-Nitroso-Verbindung mußten als Spaltprodukte *o*-Äthyylanilin (im Falle der Konstitution XVIII) oder Anilin bzw. 2,6-Diäthyl-anilin (im Falle XIX) neben den entsprechenden Nitrosophenolen auftreten. Es wurde bei der Spaltung nur *o*-Äthyylanilin gefunden. Das Hydrolysespaltstück Äthyl-*p*-nitrosophenol konnte nicht rein isoliert werden. Das IR-Spektrum des Amins enthält außerdem nur Bänder, die einer *o*-Substitution zum Stickstoff entsprechen. Damit ist die Konstitution als 2,2'-Diäthyl-diphenylamin (XVIII) festgelegt.

Führt man die Äthylierung mit nur 1 Mol Äthylen pro Mol Diphenylamin aus, so läßt sich auch ein Monoäthyl-diphenylamin isolieren. Überraschend ist, daß selbst bei

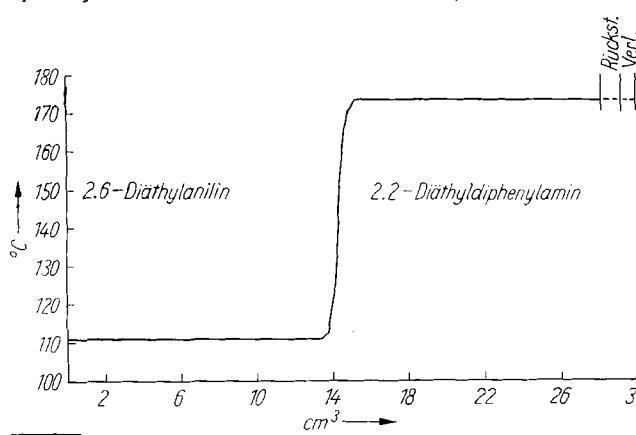


Bild 3
Rektifikationskurve einer Äthylierung von Diphenylamin
Siedepunkte bei 10 Torr

vorzeitiger Unterbrechung der Äthylierung das zugesetzte Anilin bereits vollständig in Diäthylanilin übergegangen ist. Die Verhältnisse liegen hier umgekehrt wie in dem System Anilin/m-Phenyldiamin/Aluminumanilid. Dort wird zuerst das Diamin und erst in zweiter Linie das Anilin äthyliert.

Zusatz von Aluminiumchlorid aktiviert auch die Äthylierung des Diphenylamins beträchtlich. Die Reaktion verläuft schon bei 280°C mit solcher Geschwindigkeit, daß wegen übergroßer Temperatursteigerung bereits bei 250°C die Heizung abgestellt werden muß. Der Reaktionsverlauf in einem 2 l-Autoklaven ergibt deutlich zwei Reaktionsstufen: nach Überwindung der langsamsten Stufe (Anilin-Äthylierung) beginnt die schnelle Äthylierung des Diphenylamins. Nach Aufnahme von 2 Mol Äthylen je Mol Amin kommt die Reaktion zum Stillstand. Die Ausbeute an 2,6-Diäthylanilin und 2,2'-Diäthyl-diphenylamin ist nahezu quantitativ.

Arbeitet man ohne Zuhilfenahme von Aluminumanilid, so kann man die Amid-Bildung beschleunigen, wenn man Aluminium oder Natrium zusammen mit Aluminiumchlorid als Katalysatoren verwendet. In diesen Fällen tritt die Amid-Bildung bereits während des Anheizens ein, und zwar genau so schnell wie beim Anilin. Die Äthylierung dieser Lösungen geht so schnell, daß die Bildung des Diäthyl-diphenylamins bei 250°C in 8–10 min, bei 200°C in 30–40 min oder bei 180°C in 1 h beendet ist.

Herstellung von 2,2'-Diäthyl-diphenylamin mit Aluminiumchlorid und Natrium

300 g Diphenylamin werden zusammen mit 18 g Aluminiumchlorid und 6 g Natrium in einem Hochdruckautoklaven auf 200°C erhitzt. Das mit 50 atm aufgedrückte Äthylen wird sehr schnell aufgenommen und in dem Maße des Verbrauchs ergänzt. Nach 30–40 min wird die Reaktion wesentlich langsamer. Die Aufarbeitung ergibt 2,2'-Diäthyl-diphenylamin in 95 %iger Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt.

Auch die Kernäthylierung sek. Alkylaniline wie *N*-Methyl- oder *N*-Äthyylanilin ist möglich. Bei diesen kann jedoch, wie aus der Literatur bekannt ist, leicht eine Wanderung des *N*-Alkyl-Restes in den Kern stattfinden¹⁰⁾. Aluminium bzw. Aluminumanilid bewirken keine Umlagerung der *N*-Alkylaniline. Dagegen kann man *N*-Äthyylanilin bei 250°C mit Aluminiumchlorid vollständig umlagern. Diese Umlagerung wird durch Aluminium oder Aluminumanilid-Zusatz gehemmt bzw. verhindert.

Gute Ausbeuten und vollständigen Umsatz an kernäthyliertem *N*-Äthyylanilin erhält man z. B. bei Verwendung von Aluminium, Aluminiumchlorid und Anilin. Das Temperatuoptimum der Reaktion liegt bei 250°C . Man erhält aus dem *N*-Äthyylanilin als einziges Reaktionsprodukt 2,2'-Diäthyl-anilin. Es tritt also nur 1 Mol Äthylen an den Kern des sekundären Amins. Daneben ist aus dem zugesetzten Anilin 2,6-Diäthyl-anilin entstanden. Das günstigste molare Verhältnis für den Katalysator ist Aluminium:Aluminiumchlorid:Anilin = 2:1:6.

Herstellung von 2,2'-Diäthyl-anilin

200 g *N*-Äthyylanilin, 42 g Anilin, 4 g Aluminiumgrieß und 10 g Aluminiumchlorid werden bei 240 – 250°C mit Äthylen von 200 atm Druck äthyliert. In 60 min werden pro Mol Anilin 1 bis 1,1 Mol Äthylen verbraucht. Die Aufarbeitung ergibt eine Ausbeute von 85 % d. Th. 2,2'-Diäthyl-anilin, berechnet auf *N*-Äthyylanilin, neben 2,6-Diäthylanilin, das aus dem Anilin entstanden ist.

Die Identifizierung des 2,2'-Diäthyl-anilins gelingt über den mit α -Naphthyl-isocyanat in Cyclohexan hergestellten Harnstoff.

Die gleiche Verbindung konnte aus einem sekundären Diäthyl-anilin dargestellt werden, das aus 2-Äthyylanilin und Bromäthyl oder aus 2-Äthyylanilin und Äthylen in Gegenwart von Natrium erhalten wurde.

Ausgangsamine	Äthylierungsprodukt	Aub.	K_p °C (Torr)	Derivate Fp °C
Diphenylamin .	2-Äthyldiphenylamin	25 %	149 (5)	—
Diphenylamin .	2,2'-Diäthyl-diphenylamin	95 %	159 (5) 173 (10)	<i>N</i> -Nitrosamin 65
Diphenylamin .	2-Isopropyl-diphenylamin	57 %	152 (5)	—
Diphenylamin .	2,2'-Diisopropyl-diphenylamin	20 %	162 (5)	<i>N</i> -Nitrosamin 101–103
N-Methylanilin	N-Methyl-2-äthyylanilin	85 %	96–97 (10)	H. 88–92
N-Athyylanilin .	N-Aethyl-2-äthyylanilin	85 %	101–102 (10)	H. 101–102

Tabelle 3. Alkylierte sekundäre Amine
H. = Harnstoff mit α -Naphthyl-isocyanat

E) Propylierung und Butylierung aromatischer Amine

Führt man die Alkylierung von aromatischen Aminen in Gegenwart von Aluminium oder den Aluminium-Verbindungen der Amine mit Propylen, Butylen oder Iso-

¹⁰⁾ Z. B. Hickinbottom, J. Chem. Soc. [London] 1934, 1700.

butylen aus, so erhält man ebenfalls o-Alkylsubstitutionsprodukte. Die Reaktionsfreudigkeit nimmt allerdings vom Äthylen in Richtung Propylen, Isobutylene, Butylen ab. Die Alkylierung verläuft mit recht guten Ausbeuten, wenn man Gemische von Aluminium bzw. Aluminiumanilid und Aluminiumchlorid als Katalysator verwendet. Die günstigste Reaktionstemperatur liegt bei 300 °C oder darunter. Man arbeitet am besten so, daß man das Olefin flüssig in das bereits vorerhitzte Gemisch von Amin und Katalysator einpumpt.

Das Propylen tritt stets als Iso-propyl-Gruppe an den aromatischen Kern.

Herstellung von 2,6-Diisopropyl-anilin und 2-Isopropyl-anilin

300 g Anilin, 18 g Aluminiumchlorid und 6 g Aluminium in Form von Grieß oder Pulver werden in einem Hochdruckautoklaven auf 290 °C erhitzt. Mittels einer Flüssigkeitsspumpe wird Propylen bis zu einem Druck von 250 atm eingepreßt. Die Reaktion macht sich alsbald durch Abnahme des Druckes bemerkbar. Von Zeit zu Zeit wird Propylen nachgedrückt. Nach etwa 8 h ist die Druckabnahme merklich langsamer geworden. Der Versuch wird abgebrochen, und das Produkt durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge aufgearbeitet. Die Rektifikation ergibt 78 % 2,6-Diisopropyl-anilin neben 15 % 2-Isopropyl-anilin und kleine Mengen höher siedende Anteile (2,4,6-Triisopropyl-anilin). Wird die Reaktion vorzeitig abgebrochen, so kann die Ausbeute an 2-Isopropyl-anilin erhöht werden.

2-Isopropyl-anilin gibt mit Essigsäureanhydrid eine Acetyl-Verbindung, Fp 73–75 °C¹¹⁾, mit Benzoylchlorid eine Benzoyl-Verbindung, Fp 148–148,5 °C. Zum Konstitutionsbeweis kann man das Amin über die Diazo-Verbindung in das entsprechende Phenol überführen, dessen Phenylurethan bei 106–107 °C schmilzt und mit auf anderem Wege hergestelltem Vergleichsprodukt keine Schmelzpunktsdepression gibt.

Die Acetyl-Verbindung des 2,6-Diisopropyl-anilins schmilzt bei 184,5–187 °C, die Benzoyl-Verbindung bei 254–256 °C.

Der letztgenannte Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur¹²⁾ bekannten nicht überein. Daher wurde zur Konstitutionsaufklärung das Amin diaziert und zum Phenol verkocht. Das Phenylurethan dieses Phenols (Fp 150–151 °C) ist mit einem auf anderem Wege hergestelltem Vergleichsprodukt identisch. Ebenso gab das aus dem Phenol durch Chromsäure-Oxydation hergestellte Diphenochinon (Fp 198–199 °C) mit einem 3,5,3',5'-Tetra-isopropyl-diphenochinon, dessen Konstitution gesichert war, keine Schmelzpunktsdepression.

Die Acetyl-Verbindung des 2,4,6-Triisopropyl-anilins schmilzt bei 176–178 °C.

Schwieriger gelingt die Alkylierung aromatischer Amine mit Isobutylene. Diese Reaktion verläuft mit Aluminium oder Aluminiumanilid nur noch sehr langsam und unvollkommen. Durch Zusatz von Aluminiumchlorid oder anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren wird sie beschleunigt. Sie gelingt aber auch mit Aluminiumchlorid oder Bleicherden (Montmorillonit) oder Borfluorid auch ohne Zusatz von Aluminium schon bei 200–250 °C. Das Isobutylene geht als tert. Butyl-Gruppe vorwiegend in die o-Stellung zur Amino-Gruppe.

Ähnliche Ergebnisse bekommt man mit Butylen, das als sek. Butylrest die o-Stellung des aromatischen Amins besetzt.

¹¹⁾ v. Braun, Bayer u. Blessing, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 397 [1924]; Constan u. Goldschmidt, ebenda 21, 1162 [1888].

¹²⁾ A. Newton, J. Amer. chem. Soc. 65, 2434 [1943].

Merkwürdig ist, daß nach der Literatur die Friedel-Crafts-Katalysatoren niemals für die Alkylierung aromatischer Amine mit diesen Olefinen verwendet wurden. Man war vielmehr der Ansicht, daß die Friedel-Crafts-Katalysatoren mit den Aminen so stabile Komplexe bilden, daß diese nicht mehr katalytisch wirken können (s. o.). Ferner gibt Thomas¹³⁾ an, daß Aluminiumchlorid nur

Ausgangsamin	Alkylierungsprodukt	Ausb.	Kp °C (10 Torr)	Derivate**) Fp °C
Anilin	2-Isopropylanilin	15 %*	95–96	Ac. 73–75 Bz. 148–148,5
Anilin	2,6-Diisopropylanilin	78 %	120–122	Ac. 184,5–187 Bz. 254–256
Anilin	2,4,6-Triisopropylanilin	—	139–141	Ac. 176–178
Anilin	2-tert.-Butylanilin	63 %	105–106	Ac. 160–161 Bz. 192–194
Anilin	2,6-Di-tert.-butylanilin	59 %	134–136	Bz. 229–230
o-Toluidin ..	2-Methyl-6-isopropylanilin	75 %	108–110	Bz. 240–241
o-Toluidin ..	2-Methyl-6-sek.-butylanilin	54 %	118–121	Bz. 200–201
o-Toluidin ..	2-Methyl-6-tert.-butylanilin	65 %	118–122	Bz. 169–171
p-Toluidin ..	4-Methyl-2-isopropylanilin	32 %	108–112	Bz. 130–131
p-Toluidin ..	4-Methyl-2,6-diiso- propylanilin	42 %	132–134	Bz. 233–235
2-Äthylanilin	2-Äthyl-6-isopropylanilin	85 %	118–120	Bz. 246–247
2-Äthylanilin	2-Äthyl-6-sek.-butylanilin	53 %	126–129	Bz. 198–200
2-Äthylanilin	2-Äthyl-6-tert.-butylanilin	41 %	124	Bz. 175–178
4-Methyl-2- äthylanilin	4-Methyl-2-äthyl-6- sek.-butylanilin	51 %	132–136	Bz. 197–198

Tabelle 4. Kernpropylierte und -butylierte Amine

*) Bei geringerem Umsatz auch mehr.

**) Ac. = Acetyl-Verbindung. Bz. = Benzoyl-Verbindung.

wenig für die Alkylierung von N-Verbindungen gebraucht wurde. Er erwähnt nur einige Beispiele mit tert. Aminen oder acylierten prim. Aminen, aber keine freien prim. Amine und keine Olefine.

II. N-Alkylierung aromatischer Amine

A) Katalysatoren

Nachdem die überraschende Wirkung des Aluminiums bei der Kernalkylierung aromatischer Amine festgestellt war, wurde auch das Verhalten anderer Metalle geprüft. Dabei zeigte sich, daß die Fähigkeit zur Kernalkylierung aromatischer Amine nur dem Aluminium zukommt. Hierbei wurde eine N-Alkylierung niemals beobachtet. Es gelang auch nicht, N-alkylierte Amine mit Aluminium oder den Aluminium-Verbindungen von Aminen in kernalkylierte Verbindungen umzulagern.

Überraschend war daher das Verhalten der Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindungen aromatischer Amine. Natrium löst sich in einem Überschuß von Anilin bekanntlich unter Bildung von Natriumanilid¹⁴⁾. Diese Anilid-Bildung läßt sich nach einem Patent der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt durch Metall- oder Metalloxyd-Zusätze aktivieren¹⁵⁾. Läßt man auf eine solche Lösung bei 250–330 °C Äthylen unter Druck einwirken, so wird dieses rasch aufgenommen. Die Aufarbeitung ergibt überraschenderweise ein Gemisch von N-Äthylanilin und N-Diäthylanilin in über 90 % Ausbeute ohne die geringste Kernalkylierung.

Auch Lithium und Kalium sind als Katalysatoren sehr wirksam. Während mit 0,33 % Natrium noch Umsätze von 80 % erzielt werden, genügen bereits 0,1 % Lithium. Von Kalium werden dagegen mindestens 0,6 % benötigt. Vergleicht man die Atomgewichte und die für

¹³⁾ C. A. Thomas: Anhydrous aluminium chloride in organic chemistry, Reinhold Publ. Co., New York 1941, S. 193 u. a.

¹⁴⁾ Beilstein, IV, Aufl. Bd. XII, H. 115; E II 67.

¹⁵⁾ DRP. 215339; Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 9, 123 [1908–1910].

den Eintritt der Reaktion notwendigen Mindestmengen an Alkalimetallen, so erkennt man einen deutlichen Zusammenhang:

	Li	Na	K
Atomgewicht	6,9	23	39
Mindestmenge in Gewichts-%	0,1	0,33	0,6
Mindestmenge in Mol-%	1,35	1,35	1,41

Die Mindestmenge an Alkali auf Mol-Prozent umgerechnet ist eine Konstante. Auch Magnesium und Calcium sind als Katalysatoren für die N-Alkylierung aromatischer Amine geeignet. Die Umsetzungen verlaufen langsamer als bei den Alkalimetallen, jedoch ebenfalls mit guten Ausbeuten.

Ferner wurden noch Versuche mit den Hydriden und Amiden der Alkali- und Erdalkalimetalle (z. B. Natriumamid) ausgeführt, die ebenfalls mit den Aminen die entsprechenden Metallverbindungen gaben und die N-Alkylierung katalysieren.

Verwendet man als Äthylierungskatalysator bereits fertig gebildetes Natriumanilid, so verläuft die N-Äthylierung mit praktisch den gleichen Ausbeuten und Umsätzen wie bei der Verwendung von Natriummetall und Anilin.

Die Alkylierung von Ammoniak und Aminen mit Olefinen in Gegenwart von Alkalimetallen und Alkalimethyldien ist bereits in einem Patent der DuPont Co.¹⁶⁾ beschrieben. Dieses Patent beschäftigt sich vorwiegend mit der Alkylierung von Ammoniak und aliphatischen Aminen. Es wird aber auch die Äthylierung von Anilin erwähnt, wobei jedoch nur 33% N-Äthylanilin und 11% N-Diäthylanilin erhalten werden. Da nur wenig Anilin zurückgewonnen wird, muß man annehmen, daß sehr viel Nebenprodukte gebildet werden.

In einer Veröffentlichung in der amerikanischen Literatur¹⁷⁾ wird diese Reaktion näher beschrieben. Es findet sich dort die Angabe, daß bei allen Reaktionen der Olefine mit Aminen (außer mit Ammoniak) das als Katalysator gebrauchte Natrium quantitativ als Metall zurückgewonnen wird und daß keine Umsetzung zu alkylierten Natriumamiden oder Natriumhydriden stattfindet. Nach unseren Beobachtungen tritt bereits bei 150 °C — insbesondere wenn man die Amid-Bildung nach dem Patent der Degussa (s. S. 129) durch Zusätze aktiviert — eine vollständige Lösung des Natriums ein, so daß eine direkte Rückgewinnung des Metalls ausgeschlossen ist. Die Beobachtung, daß die Alkalimetall-Verbindungen aromatischer Amine vorzügliche Katalysatoren für die N-Alkylierung aromatischer Amine darstellen, war also vorher nicht bekannt.

B) N-Äthylierung aromatischer Amine

Für die N-Äthylierung des Anilins sei folgende Vorschrift gegeben:

Herstellung von N-Äthylanilin und N-Diäthylanilin

300 g Anilin, 1 g Natrium und 0,1–0,2 g Kupferoxyd werden in einem Autoklaven auf 290–310 °C erhitzt. Das Natrium geht während des Anheizens unter Wasserstoff-Entwicklung und Anilid-Bildung in Lösung. Man drückt dann Äthylen bis zu 200 atm auf und ergänzt den

Druck von Zeit zu Zeit. Die Reaktion ist nach 4–5 h beendet. Die Äthylen-Aufnahme beträgt dann etwa 1–1,2 Mol. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser zersetzt, abgetrennt und rektifiziert. Man erhält 86% N-Äthylanilin und 9% N-Diäthylanilin. Bei etwas geringerem Umsatz wird als einziges Umsetzungsprodukt N-Äthylanilin erhalten.

Äthyliert man bei höheren Temperaturen (350–400 °C), so findet zwar lebhafte Äthylen-Aufnahme statt, die Ausbeute an definierbaren Produkten wird jedoch immer geringer, je höher die Temperatur gewählt wird. Auch die Anwendung größerer Katalysatormengen wirkt sich ungünstig aus. So erhält man beispielsweise mit 8% Natrium neben den beiden Äthylanilinen beträchtliche Mengen höher siedender Produkte, ohne daß das Anilin vollständig umgesetzt wird. Als Nebenprodukt wurde ein höher siedendes Amin vom K_p 110 °C nachgewiesen, das unter Aufnahme von 2 Mol Äthylen entstanden ist und die Reaktionen eines sekundären Amins gibt. Dieses Produkt konnte eindeutig als N-n-Butylanilin identifiziert werden. Dies ist sehr eigenartig, da bei der Kernäthylierung von Anilin auch ein höhersiedendes Amin isoliert werden konnte, das aber als 2-sec.-Butylanilin identifiziert wurde. Weitere, nach der Natrium-Methode hergestellte N-Alkylamine sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Auch die Toluidine, m-Phenyldiamin sowie die Naphthylamine lassen sich am Stickstoff alkylieren.

An Stelle von Natrium kann man auch technisches Calciumhydrid verwenden. Die für eine gute Reaktion notwendige Menge Katalysator beträgt etwa 5 g für 300 g Anilin. In 4 h wird etwa 1 Mol Äthylen verbraucht. Die Ausbeute an N-Äthylanilin beträgt 75% d. Th., berechnet auf Anilin, von dem etwa 5% unverändert zurückerhalten werden.

C) N-Propylierung und N-Butylierung aromatischer Amine

Läßt man Propylen in Gegenwart von Alkalimetallen auf Anilin einwirken, so findet ebenfalls ausschließlich Alkylierung am Stickstoff statt. Die Reaktion verläuft wesentlich träge als mit Äthylen. Man benötigt größere Katalysatormengen und kommt im wesentlichen über die Mono-Stufe nicht hinaus. Daneben entstehen geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen. Das Propylen tritt stets als Isopropyl-Rest an den Stickstoff.

Herstellung von N-Isopropyylanilin

300 g Anilin, 6 g Natrium und 0,1 g Kupferoxyd werden im Autoklaven auf 300 °C erhitzt. Dann wird Propylen aufgedrückt. Neben unverändertem Anilin erhält man bei der Destillation als einziges Reaktionsprodukt N-Isopropyylanilin. Ausbeute: 43% d. Th., berechnet auf Anilin.

Ausgangsamin	Alkylierungsprodukt	Ausb.	K_p °C (10 Torr)	Derivate Fp °C
Anilin	N-Äthylanilin	90%	84–85	P. 137–138 Ac. 54–55
Anilin	N-Diäthylanilin	—	90–91	P. 138–139,5
Anilin	N-Isopropyylanilin	30–45%	83–84	Bz. 62–66
Anilin	N-n-Butylanilin		110–113	H. 100–102
Anilin	sek.-Butylanilin	—	96–98	H. 91–92
o-Toluidin	N-Äthyl-o-toluidin	68%	90–93	H. 85–87
m-Toluidin	N-Äthyl-m-toluidin	69%	94–96	H. 96–97
p-Toluidin	N-Äthyl-p-toluidin	85%	95–98	H. 101–103
2-Äthylanilin ...	N,2-Diäthylanilin	49%	101–102	H. 101–102
2,6-Diäthylanilin	N,2,6-Triäthylanilin	—	126	—
asym. m-Xylidin	2,4-Dimethyl-N-äthylanilin	70%	102	—
α -Naphthylamin	N-Äthyl- α -naphthylamin	70%	159,5–160,5	Ac. 68–70 Bz. 108–109 H. 164–165

Tabelle 5. N-Alkylierungsprodukte einiger aromatischer Amine

P. = Pikrat

Ac. = Acetyl-Verbindung

Bz. = Benzoyl-Verbindung

H. = Harnstoff aus Amin und α -Naphthyl-isocyanat

¹⁶⁾ USP. 2501556 [1950]; DuPont, Erf. G. M. Whitman.

¹⁷⁾ B. W. Hawk, E. L. Little, S. L. Scott u. G. M. Whitman, J. Amer. chem. Soc. 76, 1899 [1954].

Die Butylierung des Anilins in Gegenwart von Natrium geht noch langsamer. Beim Butylen tritt die Polymerisation der Olefine bereits ziemlich stark in Erscheinung. Theoretisch sind bei der N-Butylierung von Anilin folgende Amine zu erwarten: N-n-Butylanilin und N-sek.-Butylanilin, die auch festgestellt wurden.

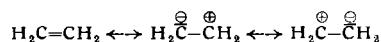
Isobutylen ist zu N-Alkylierung von Anilin noch weniger geeignet als Butylen. Die Kohlenwasserstoffbildung überwiegt. Man erhält nur Spuren höher siedender Amine, die nicht identifiziert wurden.

III. Reaktionsmechanismen

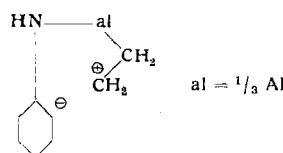
Bei einem Versuch, die durch die Aluminium-Verbindungen aromatischer Amine katalysierte Kernalkylierung zu deuten, wird man davon ausgehen müssen, daß die Elektronenlücke des Aluminiums im Aluminium-trianilid an dieser eigenartigen Reaktion beteiligt ist. Wird die Elektronenlücke des Aluminiums anderweitig durch Komplexbildung abgesättigt, so muß dessen katalytische Wirkung verschwinden. Dies ist tatsächlich der Fall. Setzt man auf 1 Mol Aluminium 1 Mol Lithium oder Natrium zu, so tritt weder Kern- noch N-Alkylierung ein. Auch Lithium-aluminiumhydrid, das in Anilin unter Wasserstoff-Entwicklung augenblicklich in Lösung geht, ist völlig inaktiv. Wir nehmen daher an, daß aus Aluminium- und Alkalimetall-anilid unter Komplexbildung Alkalimetall-aluminiumtetraanilid $\text{Me}^1[\text{Al}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_4]$ entsteht, in dem die Elektronenlücke des Aluminiums durch einen vierten Anilin-Rest ausgefüllt ist.

Die katalytische Wirkung des Aluminiumanilids wäre also folgendermaßen zu erklären:

Das Äthylen geht unter den Bedingungen der Reaktion in die polaren Grenzstrukturen:



über. Das π -Elektronenpaar tritt nun in Wechselwirkung mit der Elektronenlücke des Aluminiumanilids. Dabei ist eine Orientierung des positiven Äthylen-Kohlenstoffatoms nach dem schwach negativen o-Kohlenstoff-Atom des Anilins (Mesomerie) unter Ausbildung eines Ringes wahrscheinlich.



Schließlich kommt es zu einer echten Bindung unter Ablösung des Protons, wobei dieses an das Äthylen tritt und dessen Bindung an das Aluminium gelöst wird.

Ähnliche Vorstellungen kommen auch in der zitierten Arbeit der Ethyl Corporation zum Ausdruck.

In der Tat liegt die für den Eintritt einer Äthyl-Gruppe freiwerdende Reaktionswärme von 34,2 kcal/mol bzw. für zwei Äthylgruppen von 63,3 kcal/mol (errechnet aus den Verbrennungswärmern von 2-Äthyylanilin und 2,6-Diäthyylanilin) in derselben Größenordnung wie die Hydrierungs-wärme einer aliphatischen Doppelbindung.

Im Einklang mit diesen Vorstellungen stehen auch die Ergebnisse reaktionskinetischer Untersuchungen. Auf die gleiche Bildungsgeschwindigkeit der Mono- und Diäthylstufen (Bild 1) wurde bereits hingewiesen. Außerdem ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig von der Konzentration des Ausgangsamins. Daraus ist ersichtlich, daß die Reaktion über eine Zwischenstufe, etwa

das Anlagerungsprodukt von Äthylen an Aluminiumanilid, verläuft. Eine direkte Vereinigung von Äthylen mit Anilin zu den Äthyylanilinen ist jedenfalls ausgeschlossen.

Anders verläuft die N-Äthylierung in Gegenwart von Alkalimetallen. Wie die Kernalkylierung sich durch Zusatz von Natrium blockieren läßt, so wird auch die N-Alkylierung durch Zusatz von molaren Mengen Aluminium, bezogen auf das Natrium, verhindert. Daraus folgt, daß durch die oben erwähnte Komplexbildung in beiden Fällen die reaktionsfähigen Stellen des Katalysators unwirksam werden.

Beim Aluminium nehmen wir an, daß die Elektronenlücke das aktive Zentrum ist, beim Natriumanilid muß es das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs sein. Die Annahme liegt nahe, daß hier das positive Ende des Äthylens in seiner polaren Form mit dem einsamen Elektronenpaar in Beziehung tritt. Hierbei ist es gleichgültig, ob man eine mehr oder weniger ionisierte Form des Natriumanilids annimmt. In zweiter Stufe findet ein Protonenübergang von einer zweiten Anilin-Molekel an das Äthylen-Anlagerungsprodukt statt, wobei gleichzeitig eine neue Molekel Natriumanilid gebildet wird. Auch die Kinetik der N-Alkylierung ist eine andere als die der Kernalkylierung, da die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Anilins abhängig ist.

IV. Zusammenfassung

Die Aluminium-Verbindungen aromatischer Amine wirken als Katalysatoren bei der Umsetzung von Olefinen mit aromatischen Aminen. Hierbei tritt das Olefin als Alkyl-Rest in den aromatischen Kern ein, und zwar grundsätzlich in die o-Stellung zur Amino-Gruppe, soweit diese nicht schon besetzt ist. Dies gilt auch für Diamine und sekundäre Amine.

Die Reaktionsfähigkeit der Olefine nimmt in der Reihenfolge Äthylen > Propylen > Butylen, Isobutylen ab. Die katalytische Wirkung der Aluminium-Verbindungen läßt sich durch Zusatz von Aluminiumchlorid und anderen Friedel-Crafts-Katalysatoren erheblich verstärken.

Im Gegensatz zum Aluminium bewirken die Alkali- und Erdalkalimetall-Verbindungen aromatischer Amine eine Anlagerung der Olefine an den Stickstoff unter Bildung von N-Alkylaminen. Auch hier nimmt die Reaktionsfähigkeit der Olefine mit steigender Kohlenstoff-Zahl ab.

Da Komplexverbindungen vom Typ $\text{Me}^1\text{Al}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_4$ keine katalytische Wirksamkeit mehr zeigen, wird angenommen, daß im Fall des Aluminiums die Elektronenlücke für die katalytische Wirkung verantwortlich ist, während die N-Alkylierung mit Alkalimetallen einem anderen Reaktionsmechanismus folgt.

Durch das Kernalkylierungsverfahren mit Aluminium ist eine große Zahl o-Alkyl-substituierter aromatischer Amine bequem zugänglich geworden.

Das chemische Verhalten — vor allem der o-disubstituierten Amine — weicht häufig von dem der Ausgangsprodukte ab. Die neuen Verbindungen dürften auf Grund ihrer interessanten Eigenschaften der Theorie und Praxis Anregungen geben.

Phenole lassen sich in gleicher Weise mit Olefinen in Gegenwart von Aluminium-phenolaten alkylieren. Auch hier tritt das Olefin in den aromatischen Kern unter Bildung von vorwiegend o-substituierten Alkyphenolen ein³.

Über diese Reaktion soll später berichtet werden.