

zu vermeiden. Die Messung im Photometer-Eppendorf erfolgt bei $436 \text{ m}\mu$ und 10 mm Schichtdicke 150—300 Min. nach dem letzten Methanolzusatz. Das Absorptionsmaximum beträgt $\lambda_{\max} = 500 \text{ m}\mu$. (Wird die Farbintensität bei dieser Wellenlänge im Spektralphotometer ausgemessen, so empfiehlt es sich, wegen der höheren Extinktionswerte nur 50% der angegebenen Cyanessigestermenge einzusetzen.) Durch Einstellen der Gläser in ein Wasserbad von 20° erreicht man die erforderliche Temperaturkonstanz. Es wird gegen eine Blindprobe kolorimetriert (gleiche Reagensmengen, gleiche Entwicklungszeit). Der Extinktionswert der Standardlösung beträgt $\lg \frac{I_0}{I} = 0.60 - 0.70$. Fehlergrenze $\pm 1.5\%$.

Bestimmung im Reaktionsgemisch: Das im Schliffzentrifugenglas befindliche Reaktionsgemisch wird mit 1 ccm Wasser versetzt, mit Äther erschöpfend extrahiert und mit Äther im Meßkolben auf 50 ccm verdünnt. Für die Bestimmung werden 0.05 ccm dieser Lösung eingesetzt. Es empfiehlt sich, neben dem Blindversuch gleichzeitig eine Vergleichsbestimmung mit der Standardlösung durchzuführen.

Beispiel: $\lg \frac{I_0}{I}$ (Standard) = 0.650 $\lg \frac{I_0}{I}$ (Synthese) = 0.380

28.8 mg $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ sind bei der Synthese entstanden, das sind 90% d. Th.

SIEGFRIED HÜNIG und WOLFGANG BARON¹⁾

ABBAU QUARTÄRER AMMONIUMSALZE MIT ÄTHANOLAMIN, I

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 22. Dezember 1956)

Die Abspaltungsgeschwindigkeit aliphatischer Substituenten aus quartären Ammoniumsalzen wird durch Erhitzen in Äthanolamin bestimmt. Die Substituenten werden in der Reihe $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{C}_3\text{H}_7 > \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{i-C}_4\text{H}_9$ mit abnehmender Geschwindigkeit auf das Amin übertragen. Nur der besonders reaktive Δ^3 -Butenylrest wird als Olefin (Butadien) abgespalten. Die Reaktion eignet sich zur Darstellung von Alkyl- und besonders Aryl-dimethylaminen.

Der thermische Abbau quartärer Ammoniumionen zu tertiären Aminen kann bekanntlich auf zwei Wegen erfolgen:

1. Der austretende Substituent erscheint als Olefin. In Gegenwart stark basischer Anionen wie Hydroxyl oder Alkoxy genießt diese Spaltung stets den Vorzug, falls die Substituenten überhaupt eine Oleinbildung zulassen²⁾. Dieses Verhalten bildet die Grundlage für den Hofmannschen „Abbau durch erschöpfende Methylierung“³⁾.
2. Der abzuspaltende Substituent verbindet sich mit dem Anion. Diese Alkylierungsreaktion tritt auf, wenn das quartäre Ion keine Oleinbildung zuläßt *oder* wenn nur schwach basische, aber leicht polarisierbare⁴⁾ Anionen zugegen sind. Neben der

¹⁾ Dissertation. Univ. Marburg 1956.

²⁾ Vgl. C. K. INGOLD „Structure and Mechanism in Org. Chemistry“, New York 1953, S. 919.

³⁾ A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 78, 253 [1851]; 79, 11 [1852].

⁴⁾ Über den Zusammenhang von Basizität und Polarisierbarkeit vgl. J. O. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. 76, 1540 [1954]; 78, 1819 [1956].

thermischen Spaltung der quartären Halogensalze³⁾ gelingt die Alkylierung des Sulfid-, Thiosulfat-, Rhodanid- und Hydrosulfit-Ions^{5a, b)}.

In gleicher Weise wird das Carboxylat-Ion zum Ester alkyliert^{5a, c)}. Besondere Bedeutung hat die Alkylierung des Cyanid-Ions und des Anions reaktiver Methylenverbindungen mit quartären Mannich-Basen erlangt^{5a, d)}. Die Alkylierung des Phenolat-Ions findet technische Anwendung bei der Codeindarstellung⁶⁾ und zur Fixierung der Leukoform von Küpenfarbstoffen beim Ätzdruck⁷⁾.

Aber nicht nur auf Anionen, sondern auch auf Ammoniak, primäre und sekundäre Amine können quartäre Ammoniumionen eine Alkylgruppe übertragen, wie M. SCHOLTZ⁸⁾ 1891 fand. Wenig später verwendete J. PINNOW die Spaltung mit wäßrigem Ammoniak bei 190° zur Reindarstellung tertiärer aromatischer Amine⁹⁾. Später hat J. v. BRAUN diesen Abbau zum Studium der Festigkeit gesättigter N-Heterocyclen verwendet¹⁰⁾. Neuere Untersuchungen wurden fast ausschließlich mit quartären Mannich-Verbindungen vorgenommen⁵⁾.

Bei allen diesen alkylierenden Spaltungen werden Benzyl-, Allyl- und Methylgruppen bevorzugt übertragen⁵⁾. Offenbar liegt hier eine Möglichkeit vor, quartäre Ammoniumverbindungen *entgegen der Hofmannschen Regel* abzubauen, wobei die Spaltung mit Aminen als Base und Lösungsmittel den geringsten Aufwand erfordert.

Wir haben deshalb die Abspaltungsgeschwindigkeit verschiedener aliphatischer Substituenten bestimmt und dabei eine einfache Darstellungsmethode für Alkyl-(oder Aryl)-dimethylamine gefunden.

AUSWAHL DES AMINS

Sowohl zur kinetischen Messung als auch zum präparativen Arbeiten ist eine Base erwünscht, die über 170° siedet und gutes Lösungsvermögen für quartäre Ammoniumsalze besitzt. Beide Eigenschaften vereinigen in sich die drei Äthanolamine, vor allem das Monoäthanolamin, während in den bisher verwendeten Basen die fraglichen Salze viel zu schwer löslich sind¹⁰⁾. Wir haben deshalb zunächst die Spaltungsgeschwindigkeit von Tetramethyl-ammoniumjodid in den Äthanol-aminen bestimmt. Nach Tab. 1 zeigt sich auch hier Monoäthanolamin überlegen, so daß wir es für alle weiteren

Tab. 1. Zersetzungsgeschwindigkeit von 0.002 Mol $[(\text{CH}_3)_4\overset{\oplus}{\text{N}}\text{J}^\ominus]$ in je 0.25 Mol Amin bei 154°

Amin	Halbwertszeit (Min.)	RGK	rel. R.G.
Äthanolamin	33	0.0208	50
Diäthanolamin	67.5	0.0103	8
Triäthanolamin	535	0.0013	1

5a) Vgl. „Carbon alkylations with amines“ von J. H. BREWSTER in Org. Reactions VII, S. 102, New York 1953. b) B. A. BOLTO und J. MILLER, J. org. Chemistry 20, 558 [1955]. c) R. LUKES und J. TROJÁNEK, Chem. Listy 45, 389 [1951]. d) S. M. Mc ELVAIN und M. D. BARNETT, J. Amer. chem. Soc. 78, 3140 [1956].

6) Dtsch. Reichs-Pat. 247180, Frdl. 10, 1215 [1912]; vgl. auch B. R. BAKER und F. J. Mc EVY, J. org. Chemistry 20, 118, 136 [1955].

7) Dtsch. Reichs-Pat. 231543; Frdl. 10, 439 [1912].

8) Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 2402 [1891]; 31, 1702 [1898].

9) Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 3111 [1897]; 32, 1404 [1899].

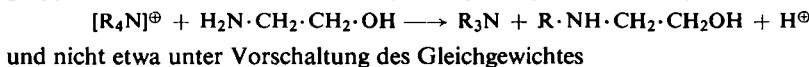
10) J. v. BRAUN und F. ZOBEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1786 [1926]; J. v. BRAUN, M. KÜHN und O. GOLL, ebenda 59, 2330 [1926].

Spaltungsreaktionen eingesetzt haben. Infolge des Amin-Überschusses verläuft der Abbau glatt als Reaktion 1. Ordnung. Die 50mal kleinere Aktivität des Triäthanolamins röhrt wahrscheinlich von sterischer Abschirmung des N-Atomes her. Zudem entsteht bei der Übertragung der Methylgruppe erneut ein Quartärsalz.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei dieser und den folgenden Messungen das freigesetzte tertiäre Amin mit einem konstanten Stickstoffstrom übergetrieben und titrimetrisch bestimmt.

EINFLUSS DER ANIONEN

Tetramethyl-ammonium-jodid, -bromid, -chlorid und -perchlorat werden mit der gleichen Geschwindigkeit gespalten. Das Anion bleibt also ohne Wirkung. Die Alkylgruppe wird demnach *unmittelbar auf das Spaltungsamin übertragen* nach

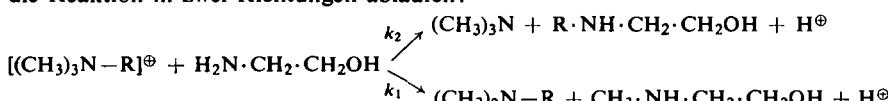


aus dem die Spaltungsbase das Alkylhalogenid laufend abfangen würde. In diesem Falle müßte nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit nach $J > Br > Cl$ abnehmen, wie das bei der thermischen Zersetzung der quartären Ammoniumsalze der Fall ist.^{3,11)}

1. SPALTUNG ALIPHATISCHER QUARTÄRSALZE

a) Kinetische Messungen

Setzt man Quartärsalze der Formel $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{R}]^+ \text{X}^-$ zur Spaltung ein, so kann die Reaktion in zwei Richtungen ablaufen:



Die Titration liefert, da die auf beiden Wegen gebildeten Amine flüchtig sind, lediglich $K=k_1+k_2$, während der relative Anteil an beiden Spaltbasen das Verhältnis $k_1:k_2$ wiedergibt. Das Ergebnis zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Abbau von 0.002 Mol $[(CH_3)_3N-R]^{\ddagger}$ X^- in 0.25 Mol Äthanolamin bei 154°

R	Halbwertszeit	$K = k_1 + k_2 \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^{4*})$ [(CH ₃) ₃ N]	$k_2 \cdot 10^{4*})$ [(CH ₃) ₂ N - R]
-CH ₂ ·CH ₂ ·CH:CH ₂	5	1372	1360 *)	12
-CH ₂ ·CH:CH·CH ₃	19	360	245	115
-CH ₂ ·CH:CH ₂	19	360	238	122
-CH ₃	33	208	52**))	156**))
-CH(CH ₃) ₂	40	175	21	154
-CH ₂ ·CH ₃	43	162	8	154
-CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	43	162	8	154
-CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃	46	153	3	150
-CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	46	153	2	151

^{a)} Berechnet mit den Ausbeuten der Tab. 4. ^{b)} Geschwindigkeit der Bildung von Butadien.
^{**} Für $k_1 : k_2 = 0.25 : 0.75$ eingesetzt.

Für $\kappa_1 : \kappa_2 = 0.25 : 0.75$ eingesetzt.

^{+) Geschwindigkeit der Bildung von Butadien.}

11) Zur präparativen Spaltung

II) Zur präparativen Spaltung

¹¹⁾ Zur präparativen Spaltung quartärer Ammoniumsalze werden deshalb fast ausschließlich Jodide verwandt.

Der Δ^3 -Butenylrest nimmt eine Ausnahmestellung ein. Er wird besonders rasch abgespalten, und zwar unter Hofmann-Elimination als Butadien, welches durch sein Dienaddukt mit *p*-Benzochinon¹²⁾ nachgewiesen wurde. Ganz entsprechend entsteht bei der pyrogenen Spaltung von Δ^3 -Butenyl-trimethylammonium-acetat nicht der erwartete Ester, sondern ausschließlich Butadien^{5c)}. In allen anderen Fällen wird der abzuspaltende Substituent alkylierend auf das Äthanolamin übertragen¹³⁾, wobei die Gesamtgeschwindigkeit K in der in Tab. 2 verzeichneten Weise zunimmt.

Tab. 2 enthält außerdem die aus den Aminausbeuten $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{R}$ berechneten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 . k_2 stimmt für alle Quartärsalze, die langsamer als Tetramethylammonium-Salz spalten, überein. Dabei besitzt k_2 den für drei Methylgruppen berechneten Wert, wie er aus der Aufteilung des K -Wertes für $(\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$ nach $k_1=0.25 \cdot K$ und $k_2=3 \cdot 0.25 \cdot K$ folgt. Die besonders rasche Abspaltung der ungesättigten Substituenten senkt dagegen k_2 unter den statistischen Wert.

Erhöht man die Zahl der Reste im Quartärsalz, so sinkt im Falle von Äthylgruppen die RGK mit jedem zusätzlichen Äthylrest auf etwa die Hälfte, wie Tab. 3 zeigt.

Tab. 3. Abbau von 0.0002 Mol quartären Methyl-alkyl-ammoniumjodiden in 0.25 Mol Äthanolamin bei 154°

Quartärsalz (Jodid)	Halbwertszeit (Min.)	$K \cdot 10^4$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^\oplus - \text{C}_2\text{H}_5$	43	162
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	81	86
$\text{CH}_3 - \overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	198	35

b) Bestimmung der Amine

Das durch Spaltung von 5–10g Quartärsalz in der 10–15-fachen molaren Menge Äthanolamin bei 154° überdestillierte Basengemisch wird mit Methyljodid quaterniert, das entstandene Salzgemisch auf Grund der Unlöslichkeit von Tetramethyl-ammoniumjodid in absolutem Alkohol getrennt¹⁴⁾, ausgewogen und identifiziert. Man erhält so in ausgezeichneter Reproduzierbarkeit die Ergebnisse der Tab. 4.

Tab. 4. Relative Ausbeuten an Spaltaminen beim Abbau von $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{R}]^\oplus \text{X}^\ominus$ in Äthanolamin bei 154°

R	% $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ = % abgespalt. R	% $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{R}$ = % abgespalt. CH_3
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$	99	1
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	68	32
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$	66	34
$-\text{CH}_3$	25*)	75*)
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	12	88
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	5	95
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	5	95
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	2	98
$-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1	99

*) Aufteilung der Ausbeute im Verhältnis 1:3.

12) O. DIELS und K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2361 [1929].

13) Über die Bildung von Styrol aus $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5]^\oplus \text{X}^\ominus$ vgl. die folgende Mitt.

14) R. WILLSTÄTTER und M. UTZINGER, Liebigs Ann. Chem. 382, 149 [1911].

Die Ausbeuten der Tab. 4 stellen zugleich das Verhältnis von k_1 zu k_2 dar und lassen den enormen konstitutionellen Einfluß von R auf dessen Verdrängbarkeit erkennen. Ist R = Äthyl oder ein höherer Alkylrest, so wird praktisch nur eine der Methylgruppen abgespalten, was sich präparativ auswerten läßt, wenn man aus Alkylhalogeniden oder -toluolsulfonaten Alkyldimethylamine darstellen will. Man wird hier erst mit Trimethylamin das Quartärsalz gewinnen und dieses anschließend mit Äthanolamin spalten. Die fallenden Ausbeuten an Trimethylamin (Tab. 4) entsprechen ganz der sinkenden Spaltungsgeschwindigkeit (Tab. 2), so daß sich, wie zu erwarten, die Alkylreste beider Tabellen in die gleiche „Haftfestigkeitsreihe“ ordnen.

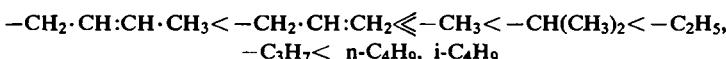
Die Sonderstellung des Δ^3 -Butenylrestes kommt auch in Tab. 4 zum Ausdruck: nur er wird praktisch quantitativ eliminiert (als Butadien).

Das beim Abbau der di- und triäthierten Quartärsalze auftretende Amingemisch mußte destillativ getrennt werden. Wie Tab. 5 zeigt, bestimmt der leicht austretende Methylrest die Spaltung so stark, daß selbst im ungünstigsten Falle noch vorwiegend die Methylgruppe abgespalten wird.

Tab. 5. Relative Ausbeuten an Spaltaminen beim Abbau von Quartärsalzen in Äthanolamin bei 154°

gespaltenes Salz	% $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$	% $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_3$	% $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}^-$	10	90	—
$\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}^-$	—	35	65

Die so gewonnene „Haftfestigkeitsreihe“



scheint im wesentlichen für alle Anti-Hofmann-Spaltungen quartärer Ammoniumverbindungen zu gelten, woraus auf einen weitgehend gleichen Reaktionschemismus geschlossen werden muß¹⁵⁾.

Die kürzlich durchgeführte Spaltung von quartären Cetylammnonium-Salzen mit Morpholin¹⁶⁾ fügt sich ebenfalls in diese Reihe ein. In der durch pyrogene Zersetzung quartärer Ammoniumsalze¹⁷⁾ und durch Bromcyan-Abbau tertärer Amine¹⁸⁾ von J.VON BRAUN aufgestellten Substituentenreihe erscheint lediglich die i-Propyl- hinter der n-Propylgruppe.

2. SPALTUNG QUARTÄRER ANILINTUMSALZE

Infolge der geringen Basizität aromatischer Amine werden Alkylgruppen aus aromatisch-aliphatischen Quartärsalzen ganz besonders leicht abgespalten. Daher enthalten die bisher als Alkylierungsmittel verwendeten Quartärsalze durchweg eine Phenylgruppe^{5a, b, 6, 7)}.

15) Vgl. W. HÜCKEL, Theoret. Grundlagen d. Organ. Chemie II, S. 573, Akad. Verlagsges., Leipzig 1954.

16) A. BARBER, C. C. T. CHINNICK und P. A. LINCOLN, J. appl. Chem. 5, 594 [1955].

17) J. V. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2532 [1909]; Liebigs. Ann. Chem. 382, 5 [1911].

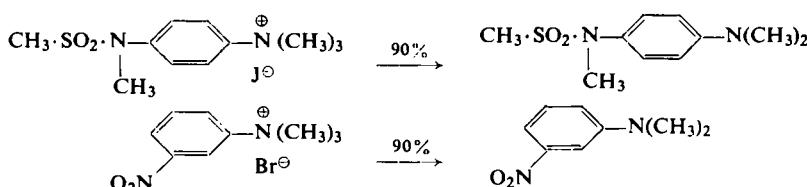
18) J. V. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2728 [1900]. Dieser Abbau durchläuft ja ebenfalls eine Quartärstufe. Vgl. Org. Reactions VII, S. 198, New York 1953.

Trimethyl-anilinium-jodid wird in siedendem Äthanolamin bereits in 5 Min. praktisch quantitativ zu Dimethylanilin abgebaut. Die Äthylgruppe ist auch hier reaktionsträger, wie Tab. 6 zeigt.

Tab. 6. Spaltung von quartären Aniliniumsalzen in Äthanolamin (Mol.-Verhältnis 1:5)

$[C_6H_5 \cdot N \cdot R_3]^{\oplus} J^{\ominus}$	Temp.	% Ausb. nach Min.		
		11	16	20
R=CH ₃	100°	63	76	83
R=C ₂ H ₅	150°	65	85	90

Diese Reaktion besitzt besonderen präparativen Wert. So kann man aromatische Dialkylamine vorübergehend durch Quaternierung schützen oder im Laufe einer Reaktion entstandene Quartärsalze rasch und mit vorzüglichen Ausbeuten spalten, wie die folgenden Beispiele zeigen.



Da sich *m*-Nitranilin glatt methylieren lässt¹⁹⁾, ist dieser Weg der Nitrierung von Dimethylanilin²⁰⁾ überlegen. Die Aufarbeitung gestaltet sich durch die Wasserlöslichkeit des Äthanolamins besonders einfach.

In einer kürzlich bekanntgemachten Patentanmeldung²¹⁾ zur Spaltung ähnlicher Quartärsalze wird hauptsächlich Triäthanolamin benutzt. Dadurch wachsen die Reaktionszeiten erheblich an (1 Stde. bei 160° für Trimethyl-phenyl-ammonium-jodid). Triäthanolamin bietet nur Vorteile bei der Spaltung von Quartärsalzen, die zugleich eine Carbonestergruppe enthalten.

Unser besonderer Dank gilt der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die Überlassung zahlreicher Amine sowie dem FONDS DER CHEMIE für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Die technischen Äthanolamine wurden durch Vakuumdestillation gereinigt. Die Quartärsalze vom Typ $[(CH_3)_3N \cdot R]^{\oplus} X^{\ominus}$ wurden aus Trimethylamin mit Alkylhalogeniden gewonnen²²⁾, aus Essigester-Methanol bzw. absol. Alkohol auf Literaturschmelzpunkt gebracht und der Halogengehalt titriert. Lediglich $[(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2]^{\oplus} J^{\ominus}$ ²³⁾ wurde aus Dimethyl- Δ^3 -butenyl-amin²⁴⁾ und Methyljodid dargestellt. Die Chloride wurden aus den Jodiden durch Abdampfen ihrer methanolischen Salzsäurelösung gewonnen²⁵⁾.

¹⁹⁾ S. HÜNIG, Chem. Ber. **85**, 1056 [1952].

²⁰⁾ H. M. FITCH, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 658, New York 1955.

²¹⁾ Deutsche Patentanmeldung K 19489 IVb/129 vom 12.9.53, bekanntgemacht 30.5.56; Erfinder: K. MENZL.

²²⁾ A. B. SCOTT und H. V. TARTAR, J. Amer. chem. Soc. **65**, 692 [1943]; P. A. S. SMITH und S. FRANK, ebenda **74**, 509 [1952].

²³⁾ R. LUKESU und J. TROJÁNEK, Chem. Listy **45**, 389 [1951].

²⁴⁾ G. CIAMICIAN und P. MAGNAGHI, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2080 [1885].

²⁵⁾ A. P. PHILLIPS und R. BALTZLY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5231 [1952].

Dimethyl-diäthyl-ammonium-jodid entsteht aus Methyl-diäthylamin (durch Methylieren von Diäthylamin nach LEUCKART²⁶⁾) und Methyljodid aus Alkohol-Essigester in 94 % d. Th.; Schmp. 293°, Pikrat Schmp. 284–286° (Lit.: 285–287°²⁷⁾).



Methyl-triäthyl-ammonium-jodid entsteht in 94-proz. Ausbeute aus Triäthylamin und Methyljodid wie oben. Schmp. 290°, Pikrat Schmp. 265° (Lit.: 267–268°²⁷⁾).



Kinetische Versuche

In das mit Brombenzol (Sdp. 154°) beschickte Siedebad der früher beschriebenen Apparatur^{27a)} wird das 50 ccm fassende Reaktionsgefäß eingesetzt, welches mit 0.25 Mol Amin (Äthanolamin) beschickt ist. Man leitet einen Stickstoffstrom von 11.6 ccm/Min. durch das Gefäß, um die flüchtigen Spaltprodukte in die Vorlage zu treiben. 0.002 Mol Quartärsalz werden im Wägegläschen auf den hochgezogenen Glasteller gesetzt und nach 30 Min. Vorheizzeit in das Äthanolamin gekippt, wo es sich in wenigen Sekunden löst. Man stoppt nun die Zeit, die jeweils zum Verbrauch von 1.0 ccm 0.1 n HCl in der Vorlage (gegen Bromphenolblau) nötig ist. Die Flüchtigkeit des Äthanolamins muß mit 0.1 ccm 0.1 n HCl pro 5 Min. berücksichtigt werden. Wegen des Gasvolumens der Apparatur setzt die Reaktion scheinbar verzögert ein.

Der konstante Wert für das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung wird daher erst nach einer „Anlaufzeit“ erreicht. Ergebnisse siehe Tab. 1, 2 und 3.

Präparativer Abbau und Trennung der tertiären Amine

Der präparative Abbau wird in einem Rundkolben mit aufgesetzter hoher Destillationsbrücke durchgeführt, die direkt in einer kühlbaren Vorlage mündet. Es werden Einwaagen von 5–10 g Salz in der 10–15fachen molaren Menge Äthanolamin 1.5–6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Unter Rückfluß von Äthanolamin destillieren im Verlaufe der Spaltung die gebildeten tertiären Amine über und kondensieren sich in der tiefgekühlten Vorlage (Methanol/CO₂).

Das Destillat wird nach Aufsetzen einer kleinen Destillationsbrücke mit Einleitungsrohr in eine Lösung von überschüssigem Methyljodid in Methanol eindestilliert. Dies geschieht durch vorsichtiges Erwärmen auf Raumtemperatur, wobei das leicht flüchtige Trimethylamin in die Reaktionslösung übergeführt wird, und anschließendes Erhitzen auf dem Wasserbad (evtl. Ölbad bis 120°), um die höher siedenden Amine quantitativ überzutreiben. Die auftretende Reaktionswärme macht ein Kühlen der Vorlage mit kaltem Wasser notwendig. Nach Beendigung der Destillation wird die Brücke mit Methanol ausgespült und das Kölбchen über Nacht verschlossen stehengelassen. Schon während der Reaktion oder erst nach einigem Stehenlassen scheidet sich quartäres Salz ab.

Trennung des Salzgemisches¹⁴⁾

Die Reaktionsmischung wird vorsichtig eingedampft, zuletzt mit einer Ultrarotlampe. Das bei 90° im Trockenschrank und im Vakuumexsiccator getrocknete Salzgemisch wird schließlich gewogen. Dann löst man in 40 ccm absol. Alkohol in der Hitze, filtriert das Ungelöste in einer heißen Glasfritte ab und wäscht mit 2 × 5 ccm heißem Alkohol nach.

Das Filtrat wird eingedampft und die Salze wie oben getrocknet und gewogen. Da 1.0 g Tetramethylammoniumjodid sich in 1060 g heißem absolutem Alkohol löst¹⁴⁾, muß bei Anwendung von 50 g Alkohol 0.053 g Salz addiert bzw. subtrahiert werden.

26) H. T. CLARKE, H. B. GILLESPIE und S. Z. WEISSHAUS, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4576 [1933].

27) W. LOSSEN, Liebigs Ann. Chem. **181**, 374 [1876].

27a) S. HÜNIG und W. KAHANEK, Chem. Ber. **90**, 238 [1957].

Das beim Abbau entstandene Amingemisch wurde als 100% in die Trennung eingesetzt. Es ist für das Trennungsergebnis gleichgültig, ob vorher die Spaltung beendet war.

Beispiel einer Spaltung: Die parallelen Ansätze sind eingeklammert, die getrennten Salze mit A (Tetramethyl-ammonium-jodid) und B (gemischtes quartäres Salz) bezeichnet.

$3.06\text{ g} = 0.017\text{ Mol}$ ($3.00\text{ g} = 0.0166\text{ Mol}$) *Trimethyl-allyl-ammonium-bromid* wurden in je $15\text{ g} = 0.25\text{ Mol}$ Äthanolamin 6 Stdn. (1.5 Stdn.) erhitzt. Nach Umsetzung des Destillats mit überschüssigem Methyljodid erhalten: 3.67 g (3.31 g) Salzgemisch = je 100%.

Trennung: A: $2.30\text{ g} = 65.5\%$ ($2.05\text{ g} = 66.5\%$) Tetramethyl-ammonium-jodid
B: $1.38\text{ g} = 34.5\%$ ($1.27\text{ g} = 33.5\%$) Trimethyl-allyl-ammonium-jodid

A: Ber. J 63.15 Gef. J 62.8 B: Ber. J 55.9 Gef. J 56.2

Schmp. B: 104° (Lit.: 104° ²⁸⁾). Pikrat B: Schmp. $213 - 215^\circ$ (Lit.: $214 - 216^\circ$ ²⁹⁾).

Umsetzungsgeschwindigkeit: nach 1.5 Stdn. sind 90% des eingesetzten Salzes abgebaut.

Das Amingemisch, welches beim Abbau von Quartärsalzen mit 2 oder 3 Äthylgruppen entsteht, wird an einer 50-cm-Drehbandkolonne getrennt. Das niedrigsiedende Amin wird abdestilliert und gewogen. Das Gewicht der 2. Fraktion wird aus der Differenz bestimmt. Beispiel:

Spaltung: $22.9\text{ g} = 0.1\text{ Mol}$ (22.9 g) *Dimethyl-diäthyl-ammonium-jodid* werden in $61.0\text{ g} = 1\text{ Mol}$ (61.0 g) Äthanolamin je 4 Stdn. erhitzt.

Erhalten: 7.310 g (7.186 g) Amingemisch AB.

Trennung: A: 0.510 g (0.480 g) = je 9.5% Dimethyläthylamin
B: 6.90 g (6.65 g) = je 90% Methyldiäthylamin

A: Sdp. 37.5° (Lit.: $37.5 - 39^\circ$ ³⁰⁾). Pikrat A: Schmp. $192 - 194^\circ$ (Lit.: $193 - 194^\circ$ ³¹⁾,

B: Sdp. $65 - 66^\circ$ (Lit.: 66° ³²⁾). Pikrat B: Schmp. 180° (Lit.: 182° ³³⁾). Jodmethyllat B: Schmp. 293° .

Umsetzungsgeschwindigkeit: In 4 Stdn. sind 82% des eingesetzten Salzes abgebaut.

Abbau quartärer Aniliniumsalze

Spaltungsgeschwindigkeit: 3 Einwaagen von je 0.005 Mol Trimethyl³⁴⁾- bzw. Triäthy³⁴⁾-phenyl-ammonium-jodid werden in je 0.25 Mol Äthanolamin im Reagenzglas gemischt und 11, 16 und 20 Min. in einem Bad von 100° bzw. 150° erhitzt. Unter Rühren löst sich das Salz, während sich eine zweite flüssige Phase abscheidet. Man unterbricht die Reaktion durch Zusatz von 5 ccm Wasser, extrahiert die Aminschicht mit 5 ccm Petroläther und wägt die Extrakte nach Vakuumbehandlung. Ergebnisse siehe Tab. 6. Die Spaltprodukte werden durch Rückverwandlung in die Ausgangssalze kontrolliert.

Präparative Spaltungen

*Trimethyl-phenyl-ammonium-jodid*³⁴⁾: 13.5 g (0.05 Mol) Salz werden in 16 g (0.25 Mol) Äthanolamin 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Das Salz löst sich bereits vor Erreichen des Siedepunktes vollständig auf. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung mit 50 ccm Wasser versetzt und die obenschwimmende Dimethylanilin-Schicht mit 3×30 ccm Petroläther extrahiert; nach dem Trocknen der Extraktionslösung über Na_2SO_4 und Abdestillieren wird erhalten:

Rückstand: $6.0\text{ g} = 99\%$ d. Th. Dimethylanilin, Sdp. $192 - 193^\circ$.

Jodmethyllat: Schmp. $217 - 218^\circ$ (Lit.: $217.5 - 218.5^\circ$ ³⁴⁾).

²⁸⁾ T. KATO und Mitarbb., C. A. **1953**, 7433.

²⁹⁾ E. ROTHSCHILD, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1559.

³⁰⁾ W. HANHART und C. K. INGOLD, J. chem. Soc. [London] **1927**, 1005.

³¹⁾ M. KOHN und O. MORGENTERN, Mh. Chem. **28**, 496 [1907].

³²⁾ G. ROBINSON und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] **1923**, 538.

³³⁾ A. RIES, Z. Kristallogr. **55**, 474 [1920].

³⁴⁾ D. PRESSMAN und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **68**, 251 [1946].