

ROLF HUISGEN, FRIEDRICH BAYERLEIN¹⁾
und WOLFGANG HEYDKAMP²⁾

Die Acylierung der *N,N*-Dimethyl-arylamin-oxyde; der Mechanismus der Polonovski-Reaktion

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. Juli 1959)

*Herrn Prof. Dr. Clemens Schöpf zum 60. Geburtstag
in aufrichtiger Hochachtung gewidmet*

Die genannte Umsetzung führt im wesentlichen zu *o*-Acyloxy-*N,N*-dimethyl-arylaminen und zu *N*-Methyl-acylaniliden neben Formaldehyd. Das Verhältnis der konkurrierenden Reaktionen hängt stark vom Lösungsmittel und von der Natur des Arylrestes ab. Beide Umsetzungen gehen mit großer Wahrscheinlichkeit vom *N*-Acyloxy-*N,N*-dimethyl-arylammonium-Ion aus. Die Umlagerung zum *o*-Aminophenol-Derivat wird mit einer cyclischen Elektronenverschiebung, die *basenkatalysierte Entalkylierung* mittels einer E₂-Reaktion zum Immonium-Ion gedeutet. Analogien zu beiden Reaktionstypen werden aufgezeigt. Radikalische Mechanismen können ausgeschlossen werden.

Unter den zahlreichen Methoden, die zur *Entalkylierung tertiärer Amine* geeignet sind, finden sich die Acylierung der Aminoxyde sowie die Behandlung der Amine mit Diacylperoxyden. M. POLONOVSKI und M. POLONOVSKI³⁾ bedienten sich der Einwirkung von Acetanhydrid oder Acetylchlorid auf Aminoxyde, um Entmethylierungen in der Alkaloidreihe zu erzielen. Bei der Behandlung von Trialkylaminen mit Benzoylperoxyd beobachteten I. DE PAOLINI und G. RIBET^{4a)} sowie S. GAMBARJAN und L. KASARJAN^{4b)} einen Abbau zum sek. Amin; diese Entalkylierungsreaktion wurde in neuerer Zeit in der Aryl-dialkylamin-Reihe von L. HORNER und Mitarbb.⁵⁾ gründlich studiert.

Wir vermuteten, daß die Systeme Aminoxyd + Carbonsäureanhydrid sowie Amin + Diacylperoxyd äquivalent sind und bei der Entalkylierung zum sek. Amin gemeinsame Zwischenstufen passieren. Diese Korrespondenz beider Systeme bot möglicherweise einen Schlüssel zum Mechanismus dieser Entalkylierungen. Über die

¹⁾ Diplomarbeit F. BAYERLEIN, Univ. München 1957; Dissertat. Univ. München 1958.

²⁾ Diplomarbeit W. HEYDKAMP, Univ. München 1959.

³⁾ Bull. Soc. chim. France **41**, 1190 [1927].

⁴⁾ a) Gazz. chim. ital. **62**, 1041 [1932]; b) J. allg. Chem. (russ.) **3**, 222 [1933]; C. **1933** II, 2524.

⁵⁾ L. HORNER und E. SCHWENK, Liebigs Ann. Chem. **566**, 69 [1950]; L. HORNER und K. SCHERF, ebenda **573**, 35 [1951]; **574**, 202, 212 [1951]; L. HORNER und C. BETZEL, ebenda **579**, 175 [1953]; L. HORNER und H. JUNKERMANN, ebenda **591**, 53 [1955]; L. HORNER und W. KIRMSE, ebenda **597**, 48 [1955].

POLONOVSKI-Reaktion liegen bislang keine mechanistischen Untersuchungen vor. Angesichts des großen Versuchsmaterials zur Reaktion des Benzoylperoxyds mit tertiären Aminen vom Typus des Dimethylanilins⁵⁾ war es naheliegend, die Acylierung der entsprechenden Aminoxyde zu studieren.

Unsere Kenntnis von den Reaktionen des *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyds geht vor allem auf E. BAMBERGER zurück. Die Thermolyse⁶⁾ lieferte Dimethylanilin, *o*- und *p*-Hydroxy-dimethylanilin sowie 12 weitere Produkte. Die Umsetzung mit salpetriger Säure ergab *o*- und *p*-Nitro-dimethylanilin⁷⁾; analog führte kalte schweflige Säure den Sulfonsäurerest in die *o*- und *p*-Position des Dimethylanilins ein.

Über die Reaktion des *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyds mit Säurechloriden oder Säureanhydriden fanden wir keine Angaben. Einige Versuche mit Trialkylamin-oxyden seien vorausgeschickt.

A. DIE ACYLIERUNG DES TRIMETHYL- UND TRIÄTHYLAMIN-OXYDS

Die exotherme Reaktion des wasserfreien Trimethylamin-oxyds mit Acetanhydrid, evtl. in Chloroform als Lösungsmittel, lieferte bis zu 82% d. Th. an Dimethyl-acetamid nebst Formaldehyd (mit Dimedon nachgewiesen) und Trimethylamin. Auch Carbonsäurechloride sind geeignet; Benzoesäure-anhydrid greift bei Raumtemp. noch nicht an (Tab. 1). Wasser scheint die Reaktion mit Acetanhydrid zu hemmen; schon das Trimethylamin-oxyd-dihydrat reagierte deutlich langsamer.

Tab. 1. Acylierung des wasserfreien Trimethylamin-oxyds bei 20°

Acylierungsmittel	Lösungsmittel	<i>N,N</i> -Dimethyl-acylamid % d. Th.
Acetanhydrid	Eisessig	70
Acetanhydrid	Chloroform	82
Acetylchlorid	Chloroform	42
Benzoylchlorid	Chloroform/Pyridin	62
Benzoesäure-anhydrid	Chloroform	0

Die Umsetzung des Trimethylamin-oxyds mit Acetanhydrid in Acrylnitril war nicht von Polymerisationszündung begleitet; Stickoxyd wurde nicht aufgenommen.

Die Behandlung des Triäthylamin-oxyds mit Acetanhydrid in Chloroform oder Triäthylamin gab 50–70% d. Th. *N,N*-Diäthyl-acetamid.

B. DIE ACYLIERUNG DES *N,N*-DIMETHYL-ANILIN-OXYDS UND SEINER KERNSUBSTITUIERTEN ABKÖMMLINGE

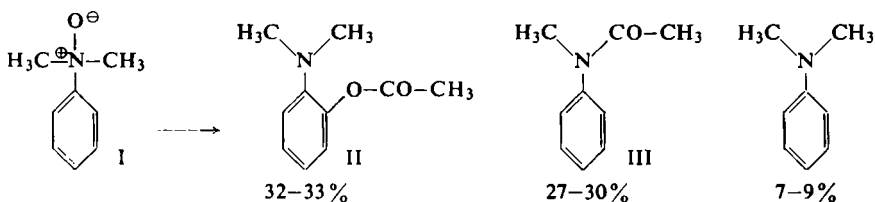
Die aus den Aminen mittels Wasserstoffperoxyds oder Persäure leicht erhältlichen Aminoxyde wurden über die Hydrochloride gereinigt und aus diesen durch Passieren eines Anionenaustauschers freigesetzt.

Die exotherme Umsetzung des trockenen *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyds (1) mit Acetanhydrid wird zweckmäßig bei –30 bis 0° vorgenommen. Drei Versuche mit gleich-

⁵⁾ E. BAMBERGER und P. LEYDEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 12 [1901].

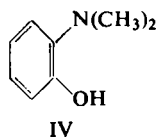
⁷⁾ E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 342, 1882 [1899].

artiger Aufarbeitung erlaubten die Isolierung folgender drei Produkte in den angegebenen Ausbeuten (% d. Th.):



N-Methyl-acetanilid (III) ist das Ergebnis der Entmethylierung. Der begleitende Formaldehyd ließ sich als Formal-dimedon festlegen. Die in der Lösung vorhandenen tertiären Arylamine fangen einen Teil des Formaldehyds ab: Dimethylanilin vereinigt sich mit CH_2O zu *p,p'*-Bis-dimethylamino-diphenylmethan, welches isoliert wurde, sowie evtl. zu höhermolekularen Produkten. In 5–10% phenolischem Harz sehen wir das Resultat der Weiterreaktion von II mit Formaldehyd. Diese störenden Sekundärreaktionen begrenzen die Gesamtausbeute an niedermolekularem Material.

Das *o*-Acetoxy-dimethylanilin (II) ist nicht das Produkt einer nachträglichen Acetylierung des betreffenden Amino-phenols IV. Der Phenolester II wurde im Anschluß an die Reaktion des Aminooxyds mit Acetanhydrid in Wasser als Lösungsmittel isoliert; unter den Reaktionsbedingungen findet eine Acetylierung von IV nicht statt. Bei der normalen Aufarbeitung der Acylierungsversuche erwies es sich als günstig, zunächst alkalisch zu verseifen und dann die basischen, neutralen und sauren Produkte zu trennen. Unter diesen Bedingungen fällt anstelle des Esters II das *o*-Dimethylamino-phenol (IV) an.



Die Einwanderung der phenolischen Funktion in den aromatischen Kern ist auf die *o*-Position beschränkt. Die papierchromatographische Fahndung nach *p*-Dimethylamino-phenol verlief negativ.

Das einzige Literaturbeispiel einer solchen Aminophenol-Bildung bei der Aminooxyd-Acylierung bezieht sich auf die Umsetzung des *p,p'*-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-di-*N*-oxyds mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure; zu 18 bzw. 10% d. Th. isolierten E. BAMBERGER und L. RUDOLF⁸⁾ das *m*-Hydroxy- sowie das *m,m'*-Dihydroxy-*p,p'*-bis-dimethylamino-diphenylmethan.

Auch aus den Umsetzungen des *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyds mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Benzoesäure-anhydrid oder Phosphoroxychlorid wurden Entmethylierungsprodukt und IV isoliert; jedoch erscheint Acetanhydrid am vorteilhaftesten. Stets trat in untergeordnetem Ausmaß Dimethylanilin auf.

Das Verhältnis der beiden konkurrierenden Hauptreaktionen, Entmethylierung und „Phenol-Umlagerung,“ wird erheblich von Kernsubstituenten beeinflusst. Unter Standardbedingungen wurden die *N,N*-Dimethyl-arylamino-oxyde der Tab. 2 mit

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3290 [1908]. Auch das Di-*N*-oxyd des *p,p'*-Bis-dimethylamino-triphenylmethans und das Tri-*N*-oxyd der Kristallviolett-Leukobase ergaben phenolische Anteile.

Acetanhydrid behandelt. Nach alkalischer Verseifung wurden wie oben die *o*-Aminophenole und die subst. *N*-Methyl-acetanilide isoliert.

Tab. 2. Reaktion der *N,N*-Dimethyl-arylamin-oxyde mit Acetanhydrid bei -30 bis 0°

Aminoxyd des	<i>o</i> -Dimethylamino-phenole	Ausbeuten in % d. Th.	
		<i>N</i> -Methyl-acetarylid	<i>N,N</i> -Dimethyl-arylamin
<i>N,N</i> -Dimethyl-anilins	32–33	27–30	7–9
<i>p</i> -Methyl- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins	75, 70	14, 16	2, 7
<i>p</i> -Methoxy- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins	60, 61	10, 11	12, 14
<i>p</i> -Äthoxy- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins	60		
<i>p</i> -Chlor- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins	61, 58	34, 30	2, 5
<i>m</i> -Methoxy- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins *)	39, 32	19, 24	7, 7
<i>o</i> -Methyl- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins	0	51, 52	7, 10
<i>o</i> -Chlor- <i>N,N</i> -dimethyl-anilins	0	46	12

*) mit Dimedon-Zusatz

Alle *p*-Substituenten *erhöhen* den Anteil der „Phenol-Umlagerung“ so, daß sich diese präparativ einfache Methode zur *Darstellung der subst. o-Dimethylamino-phenole* empfiehlt. Zum Vergleich der Daten der Tab. 2 muß man die unterschiedlichen Gesamtausbeuten berücksichtigen; nur bei der *p*-Methyl- und der *p*-Chlor-Verbindung überschreitet diese 90% d. Th., wohl infolge der geringeren Bereitschaft zur Weiterkondensation mit Formaldehyd. Das Verhältnis Phenolumlagerung zu Entmethylierung ist bei *p*-Methyl- und *p*-Methoxy- deutlich höher als bei der *p*-Chlor-Verbindung.

Auffallend ist das *Fehlen der o-Aminophenol-Bildung* bei den *o*-substituierten Dimethylanilin-oxyden, obwohl die zweite *o*-Position noch frei ist. Hier liegt ein wichtiges Indiz für die Diskussion des Chemismus. Die Ausbeuten an den tert. Aminen lassen keine Schlüsse zu.

Tab. 3. Acylierung aromatischer Aminoxyde; a und b: mit Acetanhydrid bei -30° ; c: mit Benzoylchlorid in Pyridin bei 0° . Die Ausbeutegrenzen beziehen sich auf je 3 Versuche

Aminoxyd	<i>o</i> -Amino-phenol	Ausbeuten in % d. Th.	
		<i>N</i> -acyliertes sek. Amin	tert. Amin
a) <i>N,N</i> -Dimethyl-anilin	32–33	27–30	7–9
b) <i>N,N</i> -Diäthyl-anilin	4–5	35–36	38–40
c) <i>N</i> -Methyl-diphenylamin	25–37	3–4	26–34

Eine systematische *Variation der N-Alkylreste* steht noch aus. Aus Tab. 3 ist lediglich zu entnehmen, daß die Entäthylierung ein nur wenig größeres Ausmaß besitzt als die Entmethylierung; dagegen trat beim *N,N*-Diäthyl-anilin-oxyd die Phenol-Umlagerung hinter der reichlichen Reduktion des Aminoxyds zurück. Beim *N*-Methyl-diphenylamin-*N*-oxyd wiederum — die Bedingungen sind nicht streng vergleichbar, da die Einwirkung von Benzoyl- und 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in Pyridin untersucht wurde — war die Entalkylierung nur unbedeutend.

Die *Lösungsmittelabhängigkeit* des Acylierungsverlaufs erwies sich als so bedeutend, daß es möglich ist, die Umsetzung nach Wunsch zu lenken. Beim *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyd erreichte die Einwanderung des Acetoxyls in die *o*-Stellung in Wasser mit 84% d. Th. ein Maximum und sank beim Übergang zum Tetrahydrofuran in der Lösungsmittelskala der Tab. 4 praktisch auf den Nullwert ab; in der gleichen Folge wurde die Entmethylierung zur alleinbeherrschenden Reaktion.

Tab. 4. Reaktion des *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyds in verschiedenen Lösungsmitteln (0.2 *m* Lsg.) mit Acetanhydrid bei 0–10°. Die Ausbeuten beziehen sich jeweils auf 3 Versuche mit 2, 5 und 20 Äquivv. Acetanhydrid

Solvens	Ausbeuten in % d. Th.		
	<i>o</i> -Dimethylamino-phenol	<i>N</i> -Methyl-acetanilid	Dimethyl-anilin
Wasser	84	0	3
Acetanhydrid	32–33	27–30	7–9
Chloroform	18–24	48–51	7
Dimethylformamid	4–5	82–88	7
Tetrahydrofuran	0–2	84–95	2

Die stärkere Tendenz des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyds zur „Phenol-Umlagerung“ ließ sich auch in Tetrahydrofuran als Solvens nicht völlig unterdrücken. Gemäß Tab. 5 wird bei diesem Oxyd das Verhältnis der konkurrierenden Reaktionen mit Wechsel des Lösungsmittels in gleicher Richtung verschoben wie beim methylfreien Grundkörper (Tab. 4). Die Lösungsmittelfolge in den Tabb. 4 und 5 zeigt keinen einfachen Zusammenhang mit der Dielektrizitätskonstante oder der Fähigkeit zur Ionensolvatation.

Tab. 5. Reaktion des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyds mit Acetanhydrid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 0–10°. Bedingungen wie Tab. 4

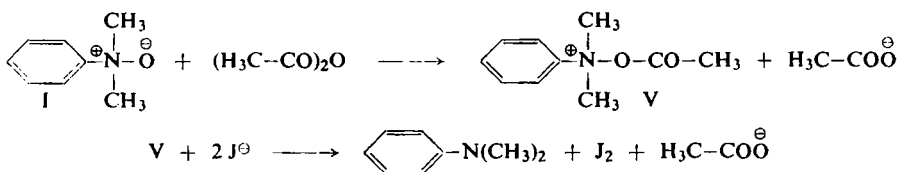
Solvens	Ausbeuten in % d. Th. an		
	2-Dimethylamino-5-methyl-phenol	<i>N</i> -Methyl-acet- <i>p</i> -toluidid	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin
Wasser	80	0	4
Eisessig (50°)	71	0	5
Acetanhydrid	75	14–16	3
Chloroform	42–47	17–23	4
Dimethylformamid	17–20	34–35	12
Tetrahydrofuran	17–21	53–72	6–12

Die mangelnde Löslichkeit der Aminoxyde vereitelte die Einbeziehung unpolarer Lösungsmittel. Alle Reaktionen der Tabb. 4 und 5 wurden in homogenem Medium ausgeführt.

C. LIEGEN DER ENTALKYLIERUNG UND DER UMLAGERUNG ZU AMINO-PHENOLESTERN RADIKALISCHE MECHANISMEN ZUGRUNDE?

Im Gegensatz zum *N,N*-Dimethyl-anilin mit seinen vier nucleophilen Zentren verfügt sein *N*-Oxyd nur noch über deren eines, den Oxydsauerstoff. Eine *O*-Acylierung mit dem elektrophilen Acetanhydrid erscheint als einleitender Schritt geradezu zwangs-

läufig. Einer oxydierenden Zwischenstufe weisen wir die Konstitution V des *N*-Acetoxy-dimethylanilinium-Ions zu. Während I in wäbr. Lösung gegenüber Kaliumjodid stabil ist, scheidet sich auf Zusatz von Acetanhydrid hin rasch Jod aus, und zwar 55–60% der Berechnung gemäß folgendem Schema:



Die formale Auffassung von V als Persäureabkömmling bot Anlaß zur Frage, ob Radikale am Übergang in II und III beteiligt sind. Tatsächlich vermögen die *N,N*-Dimethyl-arylamin-oxyde nach Vermischen mit Acetanhydrid die Polymerisation des Styrols oder Acrylnitrils zu induzieren. Bei dieser Radikalerzeugung scheint es sich jedoch um eine *Nebenreaktion* mit hohem Temperaturkoeffizienten zu handeln, die mit den Reaktionswegen zu II und III gar nichts zu tun hat. Bei -10 bis 0° nämlich, den optimalen Bedingungen der Aminoxyl-Acylierung, blieb die Polymerisationszündung aus. Nach der Umsetzung von I mit Acetanhydrid in Chloroform/*Cumol* wurde kein 2,3-Dimethyl-2,3-diphenyl-butan (Dicumyl) isoliert; die Bildung des mesomeriestabilisierten Cumylradikals mit anschließender Dimerisierung diente häufig dem Nachweis kurzlebiger freier Radikale⁹⁾.

Die Einwirkung von Acetanhydrid auf *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyd in Eisessig/Styrol (1:1.5) ist recht instruktiv. Es wurde nicht die geringste Polymerisation beobachtet, obwohl die Entmethylierung und die Umlagerung zum 2-Dimethylamino-5-chlor-phenylacetat bei $20-40^\circ$ mit guten Ausbeuten abliefen; wegen weitgehender Salzbildung reagierte das Aminoxyl hier langsamer.

Da *Stickoxyl* sich leicht mit N- und C-Radikalen vereinigt, hat man mehrfach (z. B. l. c.⁵⁾) in der NO-Absorption ein Indiz für das Auftreten freier Radikale gesehen. Während sich *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyd in Chloroform als NO-resistent erwies, wurden auf Zusatz von Acetanhydrid 1.4–1.6 Äquivv. aufgenommen; außer 32–39% *N*-Methyl-acetanilid ließen sich keine reinen Produkte erhalten. Die analoge Umsetzung des *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyds gab nach Absorption von 0.8 Mol-äquivv. NO 22% d. Th. *N*-Methyl-acet-*p*-toluidid, 25% 2-Dimethylamino-5-methylphenol und 15% *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin. Schließlich verlief die Acetylierung des *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyds unter Aufnahme von 0.95–1.2 Äquivv. NO und gestattete, neben dem Entmethylierungsprodukt und dem Aminophenol noch folgende Verbindungen zu identifizieren: *N,N*-Dimethyl-2-nitro-4-chlor-anilin und *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-chloranilin.

Daß die Bindung von NO mit dem Auftreten freier Radikale hier nichts zu tun hat, wird durch folgende Versuche nahegelegt. Im Gegensatz zum freien *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyd nahm sein *Hydrochlorid*, eine völlig stabile Verbindung, in Chloroform-

⁹⁾ Beispiele: M. S. KHARASCH, H. C. MCBAY und W. H. URRY, J. org. Chemistry 10, 401 [1945]; C. S. RONDESTVEDT und H. S. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc. 77, 1769 [1955]; D. BRYCE-SMITH, J. chem. Soc. [London] 1956, 1603.

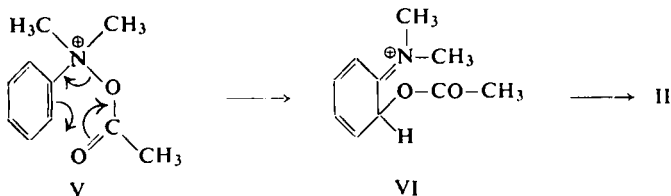
lösung bei 0° rasch 1.3 Äquiv. Stickoxyd auf, wobei sich 74% d. Th. *p*-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid abschieden; 20°-Versuche lieferten neben 63–64% der gleichen Verbindung noch 8–10% *p*-Nitro- und 4–6% d. Th. *o*-Nitro-dimethylanilin. Bei der Umsetzung des freien Aminoxyds I in Chloroform/Eisessig (3:1) wurden fast 2 Moläquiv. NO aufgenommen und 24% *p*-Nitro-dimethylanilin neben 16% *N,N*-Dimethyl-anilin isoliert.

Diese Reaktionen des Stickoxyds mit dem Aminoxyd-Protonaddukt oder den Acylderivaten (gemäß V) werden möglicherweise vom *Übergang einer kationischen Sauerstoff-Funktion* auf das NO eingeleitet; der vierwertige Stickstoff liefert dann mit dem zweiwertigen die zur Nitrosierung geeignete dreiwertige Stufe. Ein weiteres Beispiel für Reaktionen des NO mit organischen Molekeln mit *gerader* Elektronenzahl bietet die glatte Überführung der aromatischen Nitrosoverbindungen in Aryldiazonium-nitrate¹⁰⁾. Außerdem wurde jüngst berichtet, daß Isobuten mit NO unter der katalytischen Mitwirkung von NO₂ die gleichen Produkte liefert, die bei der N₂O₃- und N₂O₄-Addition entstehen; N₂ tritt als reduzierte Stufe auf¹¹⁾. Alle diese Befunde lehren, daß die NO-Absorption als Diagnostikum für das Auftreten freier Radikale wertlos ist.

Es ergibt sich somit keinerlei Anhaltspunkt, für die Umlagerung V → II oder für die Entalkylierung zu III die Mitwirkung freier Radikale anzunehmen. Ob die in geringem Ausmaß ablaufende Redoxreaktion, die zum tertiären Amin führt, etwas mit Radikalen zu tun hat, sei dahingestellt.

D. DER CHEMISMUS DER BILDUNG VON *o*-ACETOXY-*N,N*-DIMETHYL-ARYLAMINEN („PHENOL-UMLAGERUNG“)

Die Einwanderung des *N*-Acetoxy-Restes von V in die *o*-Position des aromatischen Kerns zu II vollzieht sich *intramolekular*. Bei der Behandlung von *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyd mit Acetanhydrid in Gegenwart überschüssigen *N,N*-Dimethylanilins wurde nach alkalischer Aufarbeitung nur 2-Dimethylamino-5-methyl-phenol isoliert; die papierchromatographische Prüfung zeigte die Abwesenheit von 2- und 4-Dimethylamino-phenol. Schon die *Beschränkung auf die o-Position* spricht gegen eine Rekombination radikalischer Bruchstücke von V, bei der *o*- und *p*-Position zumindest gleichberechtigt sein sollten.



¹⁰⁾ E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 506 [1897]; 51, 634 [1918]; F. H. WESTHEIMER, E. SEGEL und R. SCHRAMM, J. Amer. chem. Soc. 69, 773 [1947]; A. KRAALJEVELD und E. HAVINGA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 549 [1954]; vgl. die Überführung des Nitroso-dibenzoylmethans in Dibenzoyl-diazomethan: H. WIELAND und S. BLOCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2524 [1904].

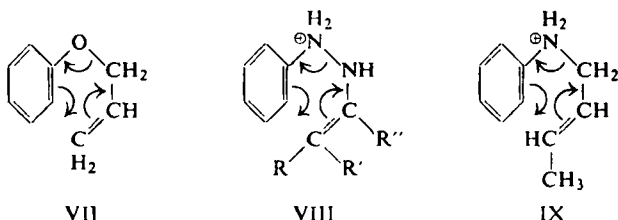
¹¹⁾ J. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 79, 2480 [1957].

Ein befriedigendes Formelschema bietet eine von V ausgehende *cyclische Elektronenverschiebung* zu VI, das sich dann durch Protonenabgabe zu II aromatisiert. Bei diesem „Abrollen“ des Acetoxyl-Restes von V nach VI wird keine Zwischenstufe passiert. Der Stickstoff bleibt im Besitz der positiven Formalladung, ändert aber seine Konfiguration; die Methylgruppen befinden sich in VI in *Koplanarität* mit dem Benzolkern.

Mehrzentrenprozesse mit cyclischer Elektronenverschiebung sind mangels Zwischenstufen schwerlich *direkt* zu beweisen; selbst die Frage, in welcher Richtung sich der Elektronentransport vollzieht, entbehrt des Sinns. Dennoch lassen sich Indizien und Analogien für diesen durchaus nicht seltenen Mechanismus anführen.

Der Reaktionsweg über VI erklärt nicht nur die ausschließliche Einwanderung des Acetoxyls in die *o*-Stellung, sondern auch das Ausbleiben der „Phenol-Umlagerung“ bei Vorhandensein eines raumerfüllenden *o*-Substituenten neben der N-Funktion (Tab. 2, S. 3226). Das *o*-ständige Chlor oder Methyl verhindert die für VI nötige Einstellung der Dimethylaminogruppe in die Kernebene. Die *sterische Mesomeriehinderung* in VI läßt hier also ausschließlich die Entalkylierung zum Zug kommen; diese erfordert keine spezielle Orientierung bezüglich des aromatischen Kerns, sondern läuft auch bei rein aliphatischen Aminoxyden¹³⁾ ab. Vielleicht darf man auch die geringere Neigung des *N,N*-Diäthyl-anilin-oxyds zur „Phenol-Umlagerung“ mit einer störenden Wechselwirkung zwischen *N*-Äthyl und *o*-Wasserstoff in Beziehung setzen.

Analogien für diese Umlagerung des Acetoxyls vom Stickstoff in die Kern-*o*-Position mittels cyclischen Elektronenübergangs bieten die CLAISEN-Umlagerung der Phenol-allyl-äther¹²⁾, die FISCHERSche Indolsynthese aus Keton-phenylhydrazonen¹³⁾ oder etwa die Bildung des 2.3-Dimethyl-indolins aus *N*-Crotyl-anilin mit Säure¹⁴⁾; die Formeln VII–IX zeigen die entsprechenden Elektronenverschiebungen.



Innerhalb der Aminoxyd-Reihe sind die Umwandlungen von 2-Picolin-oxyd¹⁵⁾ und Chinaldin-oxyd¹⁶⁾ in siedendem Acetanhydrid in 2-Acetoxymethyl-pyridin (XI) resp. -chinolin anzuführen.

Da α -Picolin-oxyd + Acetanhydrid in sied. Benzol die Styrolpolymerisation zu initiieren vermag und die Umlagerung in XI nur geringen Lösungsmiteleinfluß auf-

¹²⁾ Übersicht: D. S. TARBELL, *Org. Reactions* **2**, 1 [1944]; F. KALBERER und H. SCHMID, *Helv. chim. Acta* **40**, 13 [1957], und frühere Arbeiten; H. L. GOERING und R. R. JACOBSON, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3277 [1958].

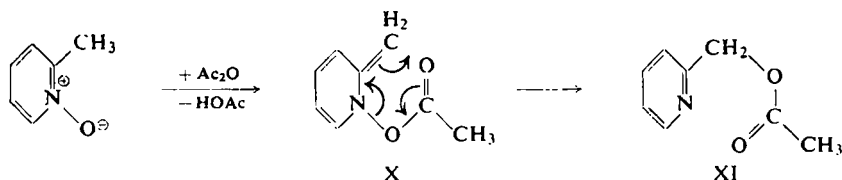
¹³⁾ R. B. CARLIN und G. W. LARSON, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 934 [1957]; R. B. CARLIN, W. O. HENLEY und D. P. CARLSON, *ebenda* **79**, 5712 [1957].

¹⁴⁾ J. E. HYRE und A. R. BADER, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 437 [1958].

¹⁵⁾ V. BOEKELHEIDE und W. J. LINN, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1286 [1954].

¹⁶⁾ I. J. PACTER, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3026 [1953].

weist, wurde für diese Umsetzung sowie für die POLONOVSKI-Entmethylierung ein *Radikalkettenmechanismus* vermutet¹⁷⁾. Neuere Resultate ließen auch hier die Radikalerzeugung als Nebenreaktion erkennen, die mit der Bildung von XI nichts zu tun hat¹⁸⁾. Eine Interpretation mit cyclischer Elektronenumgruppierung, von X aus-



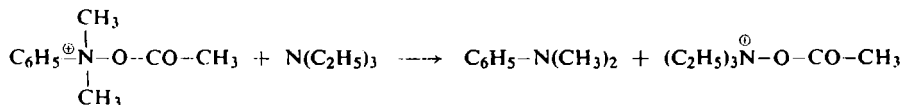
gehend, wurde auch hier bevorzugt^{16, 18)}. Eine weitere enge Analogie: Nitrone liefern mit Acetanhydrid Carbonamide bzw. Diacyl-imide¹⁹⁾.

E. DER CHEMISMUS DER ENTALKYLIERUNG (POLONOVSKI-REAKTION)

Schon S. 3227/9 wurde die Beteiligung von Radikalen ausgeschlossen. Daß die POLONOVSKI-Reaktion des Trimethylamin-oxyds mit Acetanhydrid nicht die Acrylnitril-Polymerisation zu zünden vermag, sei am Rande vermerkt.

Auch hier sollten „Kreuzversuche“ über den inter- oder intramolekularen Ablauf entscheiden. Zugewetztes *N,N*-Dimethyl-anilin wurde nicht in die Entmethylierung des Trimethylamin-oxyds mit Acetanhydrid einbezogen; es vereinigte sich lediglich mit dem abgespaltenen Formaldehyd zum *p,p'*-Bis-dimethylamino-diphenylmethan. Dagegen wurde bei einem anderen Paar, *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyd + Acetanhydrid in Triäthylamin als Lösungsmittel, eine geringfügige Einbeziehung des „Fremdamins“ beobachtet; neben 58% d. Th. *N*-Methyl-acetanilid wurden 3–4% *N,N*-Diäthyl-acetamid mittels IR-Analyse nachgewiesen.

Das begrenzte Ausmaß der Übertragung – „Eigenamin“ und „Fremdamin“ sind durchaus *nicht gleichberechtigt* – spricht für einen normalerweise *intramolekularen Ablauf*. Wir vermuten eine langsame *intermolekulare* Acetoxyl-Wanderung *vor* der Entalkylierung:



Bei den Kreuzversuchen machten wir die auffallende Beobachtung, daß die *Phenol-Umlagerung* in Anwesenheit von tertiären Aminen in ihrem Ausmaß *zurückgeht* oder *ganz verschwindet*. Weitere Versuche ließen keinen Zweifel an einer *Basenkatalyse der Entalkylierungsreaktion* (Tabb. 6 und 7). Wir betrachten dabei die Phenol-Umlagerung als in ihrer *RG* konstant und schließen aus Verschiebungen des Ausbeuteverhältnisses von *N*-Methyl-acetarylid und *o*-Dimethylamino-phenol auf Änderungen der Entalkylierungsgeschwindigkeit.

17) V. BOEKELHEIDE und D. L. HARRINGTON, *Chem. and Ind.* **1955**, 1423.

18) V. J. TRAYNELIS und R. F. MARTELLO, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6590 [1958].

19) O. L. BRADY und F. P. DUNN, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 2411; F. KRÖHNKE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **80**, 298 [1947]; E. SCHMITZ, *ebenda* **91**, 1488 [1958].

Löste man in Acetanhydrid Tetramethylammoniumacetat, dann ergab die Umsetzung mit I doppelt so viel Entalkylierungsprodukt, während der Phenolanteil auf ein Drittel absank (Tab. 6). Da schon bei der Bildung des *N*-Acetoxy-dimethyl-

Tab. 6. *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyd und Acetanhydrid; Basenkatalyse der Entalkylierung

System	Ausbeuten in % d. Th. an		
	<i>o</i> -Dimethylamino-phenol	<i>N</i> -Methyl-acetanilid	<i>N,N</i> -Dimethyl-anilin
11.5 mMol Aminoxyd in 25 ccm Acetanhydrid bei 0°	32–33	27–30	7–9
desgl. + 1.5 g Tetramethylammoniumacetat	13	43	5
desgl. + 5.0 g Tetramethylammoniumacetat	10, 11	50, 53	12, 14
Aminoxyd-hydrochlorid in CHCl ₃ /Acetanhydrid (3:1) bei 50°	33, 35	10, 12	12, 13

anilinium-Ions V ein Acetat-Ion erzeugt wird, könnte schon die „normale“ Reaktion in Acetanhydrid acetat-katalysiert sein. Geht man vom Aminoxyd-*hydrochlorid* aus, dann enthält die Lösung im wesentlichen das weniger nucleophile Chlor-Ion; wegen der geringen Gleichgewichtskonzentration am freien Aminoxyd erforderte die Reaktion mit Acetanhydrid in Chloroform längere Zeit und höhere Temperatur. Tatsächlich ging das Verhältnis von Entalkylierung zu Phenolbildung von 2:1 (in CHCl₃, vgl. Tab. 4) für das Aminoxyd auf 1:3 für dessen Hydrochlorid zurück (Tab. 6). Leider kann man schwer *jegliche* Amin- oder Acetat-Katalyse ausschließen — die Umsetzung des Aminoxyd-hydrochlorids liefert selbst wieder 12% tert. Amin —, da in Gegenwart *überschüssigen* Chlorwasserstoffs die Acylierung des Aminoxyd-Sauerstoffs nicht mehr stattzufinden vermag.

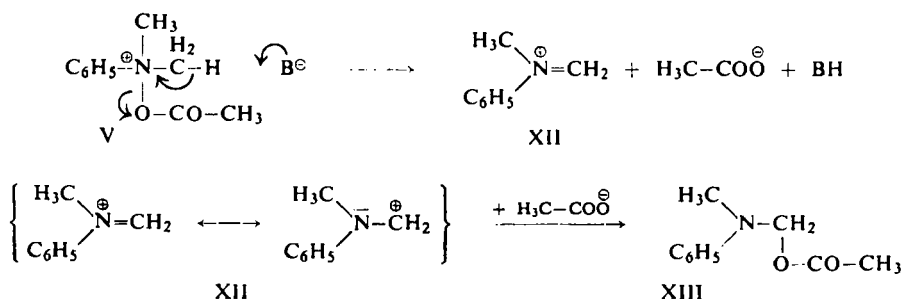
Tab. 7. Reaktion des *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyds (24 mMol) mit Acetanhydrid (25 ccm) in Eisessig (100 ccm); 18 Stdn. bei 20° und 6½ Stdn. bei 40°

Zusatz von mMol <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -chloranilin	Ausbeuten in % d. Th. an	
	2-Dimethylamino-5-chlor-phenol	<i>N</i> -Methyl- <i>p</i> -chlor-acetanilid
ohne	65, 64	10, 9
10	51, 53	26, 24
19.3	36, 43	35, 37
35	40, 40	52, 53
50	33, 30	62, 60

In den Versuchen der Tab. 7 wurde die Umsetzung des *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyds in Gegenwart steigender Konzentrationen an *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin in Eisessig/Acetanhydrid studiert; vermutlich werden tert. Amin und Acetat-Ion hier die Katalyse entfalten. Mit Zusatz von 2 Moläquivv. Base erreichte das Ausmaß der Entmethylierung den *sechsfachen* Wert.

Angeichts der Basenkatalyse liegt es nahe, als einleitenden Schritt der Entalkylierung eine *polare Eliminierung* unter Bildung einer CN-Doppelbindung, dem INGOLDSchen E₂-Schema entsprechend, anzunehmen.

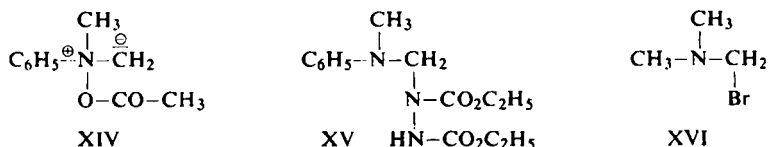
Das mesomere Immonium-Ion XII nimmt alsdann das Acetat-Ion am Kohlenstoff auf unter Bildung des Aminocarinol-esters XIII; analog vereinigen sich auch Immonium-Ionen bei der Bildung von MANNICH-Basen mit den nucleophilen Agen-



zien²⁰). Der Versuch mit Aminoxyd-hydrochlorid in Tab. 6 legt die Möglichkeit nahe, daß das Immonium-Ion XII auch *in Abwesenheit von Basen* in geringem Ausmaß gebildet wird. Ein cyclischer Mechanismus, von V ausgehend, bietet ein spekulatives Schema.

Eine hübsche Analogie weist die Enaminbildung oder Entalkylierung von tert. Aminen mit Quecksilberacetat auf. Auch hier wird nach N. J. LEONARD²¹) das Immoniumsalz in einer E₂-Reaktion gebildet; der *trans*-Ablauf entspricht der Erwartung für diesen Reaktionstyp.

Ein Alternativweg für V → XIII ist mit einer primären Protonabspaltung zum Zwitterion XIV und dessen anschließender *Ylid-Umlagerung* zu XIII zu beschreiben. Aufgrund des wesentlich niedrigeren Energieniveaus des Immonium-Ions XII geben wir dem erstskizzierten Weg den Vorzug. Eine intramolekulare Variante des Ylid-Schemas wurde von E. WENKERT²²) diskutiert; die Aufdeckung der Basen-Katalyse läßt das E₂-Schema ungezwungener erscheinen.



Wir haben die Entalkylierung tertiärer Amine mittels Azodicarbonesters schon früher als polare Reaktion erkannt²³). Wir neigen dazu, die seinerzeit vorgeschlagene Interpretation als Ylid-Umlagerung auch dort gegen eine solche über ein Immonium-Ion auszutauschen.

Der α-Aminocarinol-ester XIII ist hypothetische Zwischenstufe; Vertreter dieser Verbindungsklasse sind unseres Wissens noch nicht isoliert worden. Auch die Umsetzung der tert. Amine mit Diacylperoxyd findet sich über analoge hypothet. Zwischenstufen formuliert⁵), die alsdann bei der Hydrolyse sek. Amin, Aldehyd und Car-

²⁰) H. HELLMANN und G. OPITZ, Angew. Chem. 68, 265 [1956].

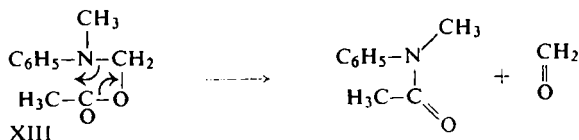
²¹) N. J. LEONARD, A. S. HAY, R. W. FULMER und V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. 77, 439 [1955]; N. J. LEONARD und D. F. MORROW, ebenda 80, 371 [1958].

²²) E. WENKERT, Experientia [Basel] 10, 346 [1954].

²³) R. HUISGEN und F. JAKOB, Liebigs Ann. Chem. 590, 37 [1954]; vgl. G. W. KENNER und R. J. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] 1952, 2089.

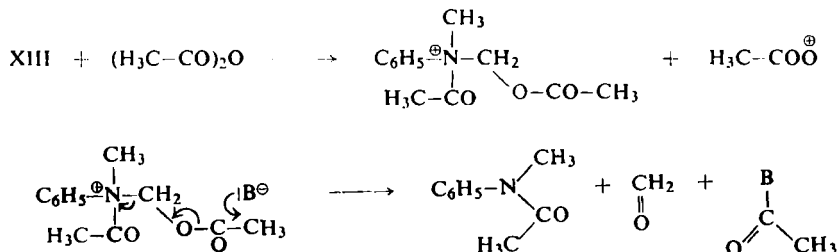
bonsäure liefern. Bei der Reaktion des Dimethylanilins mit Azodicarbonester ist die entsprechende Zwischenstufe XV *isolierbar*^{23,24)}; erst die saure Hydrolyse gibt das Entmethylierungsprodukt. Auch bei der Entalkylierung der tert. Amine mit Halogenen konnten Zwischenstufen vom Typ XVI wahrscheinlich gemacht werden²⁵⁾.

Wir konnten zeigen, daß aus der POLONOVSKI-Reaktion *unmittelbar* die *N*-acylierten sek. Amine hervorgehen; diese entstehen nicht etwa erst bei der Aufarbeitung nach der Hydrolyse von XIII zum sek. Amin. Setzte man der siedenden Chloroformlösung von I langsam Acetanhydrid zu, dann ließ sich bis zu 51 % des Formaldehyds — der Rest wurde vermutlich von Basen im Reaktionsgemisch gebunden — mit dem Chloroform abdestillieren. Gegen die Möglichkeit einer innermolekularen Acylwanderung gemäß



spricht die Isolierung von sek. Amin anstelle des Carbonamids bei der PAOLINI-Reaktion^{4,5)}.

Wahrscheinlicher ist eine *Beteiligung des Acetanhydrids*; auf die *N*-Acylierung folgt eine durch Base ausgelöste *Eliminierung*, die den „Fragmentierungen“⁽²⁶⁾ nahesteht. Die Rolle der Base kann vom im ersten Schritt erzeugten Acetat-Ion oder von weiterem Aminoxyd übernommen werden.



Nicht nur für die Acylierung der Aminoxyde, sondern auch für andere Entalkylierungsreaktionen tertiärer Amine (Quecksilberacetat²¹⁾, Azodicarbonester²³⁾) konnten *polare Mechanismen* experimentell fundiert werden. Entalkylierungen lassen sich mit zahlreichen weiteren Agenzien (Halogene, Kaliumpermanganat, Mangandioxyd, Kaliumhexacyanoferrat(III), Bromcyan, Distickstofftrioxyd, Tetranitromethan, Chloranil, Bleitetraacetat, *N*-Brom-succinimid) ausführen; Heterolysen oder Homolysen wurden postuliert. In jedem Fall hat der Entscheidung eine gründliche experimentelle Prüfung vorauszugehen.

Der Vergleich der Aminoxyd-Acylierung mit dem System *tert. Amin + Diacylperoxyd* sei einer späteren Mitteilung vorbehalten.

²⁴⁾ O. DIELS und P. FRITZSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3018 [1911]; O. DIELS und M. PAQUIN, ebenda **46**, 2000 [1913].

²⁵⁾ H. BÖHME und W. KRAUSE, Chem. Ber. **84**, 170 [1951]; Angew. Chem. **63**, 531 [1951].

²⁶⁾ C. A. GROB und W. BAUMANN, Helv. chim. Acta **38**, 594 [1955]; C. A. GROB, Experientia [Basel] **13**, 126 [1957].

Die Förderung der Arbeit seitens der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei mit Dank vermerkt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Aminoxyde

N,N-Dimethyl-anilin-oxyd (1): Die Oxydation mit Wasserstoffperoxyd lehnt sich an E. BAMBERGER und F. TSCHIRNER⁷⁾ an, jedoch ermöglichte die Kristallisation des Hydrochlorids aus Aceton eine einfachere Reinigung.

In 50 g frisch dest. *N,N*-Dimethyl-anilin in 500 ccm Methanol wurden 350 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd langsam bei Raumtemp. eingerührt; nach mehrstdg. Rühren wurde das System einphasig. Nach 24 Std. versetzte man zur Zerstörung des H₂O₂-Überschusses unter Rühren und Außenkühlung mit 0.2 g Platinmohr in kleinen Anteilen, bis Bleisulfidpapier nicht mehr entfärbt wurde²⁷⁾. Alsdann wurde filtriert, mit dem 5fachen Vol. Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit konz. Salzsäure kongosauer gemachte wäbr. Phase wurde i. Vak. bei einer Badtemp. bis zu 60° zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in 1200 ccm siedendem Aceton gelöst. Nach Aufbewahren im Kühlschrank, Absaugen und Waschen mit Aceton wurden nach Aufarbeitung der Mutterlauge 47.1 g des *Aminoxyd-hydrochlorids* in farbl. Nadeln erhalten (65% d. Th.); Schmp. u. Zers. 124–125° (Lit.⁷⁾: 124–125°). *Pikrat*-Schmp. 136° (Lit.⁷⁾: 137–138°). Die potentiometrische Chloridbestimmung mit n_{10} AgNO₃ ergab 99–100% Reinheit.

An die Stelle der Freisetzung des Aminoxyds aus dem Hydrochlorid mittels Silberoxyds⁷⁾ trat die mit dem Ionenaustauscher. Die Austauschersäule mit 2.5 cm Durchmesser und 1 m Länge wurde bis zu 60 cm Höhe mit Lewatit-MIH (70 g) beschickt. Die Kapazität liegt bei 6–7 g Chlor-Ion, entsprechend 30–35 g Aminoxyd-hydrochlorid. 3 g Aminoxyd-hydrochlorid in 300 ccm dest. Wasser passierten mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 Tropfen/Sek. die Säule. Unter gleichen Bedingungen wurde mit 500 ccm Wasser nachgespült. Der bittere Geschmack der wäbr. Lösung des Aminoxyds gestattet die Prüfung auf Vollständigkeit der Elution. Regenerierung der Säule mit 2 *n* NaOH.

Nach Abdampfen im Wasserstrahlvak. bei einer 60° nicht überschreitenden Badtemp. blieb das kristalline, freie Aminoxyd zurück; es wurde i. Hochvak. getrocknet. Wegen des hygroskopischen Charakters und der begrenzten Lagerfähigkeit wurde das Aminoxyd für jeden Einzelversuch frisch aus dem reinen Hydrochlorid bereitet.

N,N-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyd-hydrochlorid: Wie oben dargestellt, wurden die farbl. Nadeln (Aceton) mit Schmp. 138° (Zers.) zu 80–85% d. Th. erhalten. *Pikrat*-Schmp. 107° (Lit.⁷⁾: 106–107°).

N,N-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyd-hydrochlorid: Aus der nach S. HÜNIG²⁸⁾ bereiteten tert. Base in 85-proz. Ausb.; aus Aceton farbl. Nadeln mit Zers.-P. 142–143°.

N,N-Dimethyl-*p*-anisidin-oxyd-hydrochlorid: Da beim Eindampfen der salzsauren Lösung bereits Umlagerung zu Aminophenolen eintrat, wurde die Aufarbeitung abgeändert. Nach der H₂O₂-Oxydation und dem Ausschütteln mit Äther wurde i. Vak. bei 40° Badtemp. bis zur Sirupkonsistenz eingedickt, mit überschüssiger methanol. Salzsäure unter Kühlung vermischt und im Ölpumpenvak. zur Trockne gebracht. Aus Aceton zu 77% d. Th. farbl. Nadeln, die sich bei 146° zersetzen.

C₉H₁₃NO₂·HCl (203.7) Ber. Cl 17.41 Gef. Cl 17.39, 17.45

²⁷⁾ Auch Mangandioxyd ist verwendbar, jedoch besteht bei zu geringer Kühlung die Gefahr der kolloidalen Lösung.

²⁸⁾ Chem. Ber. **85**, 1056 [1952].

N.N-Dimethyl-*m*-anisidin-oxyd-hydrochlorid: Analog in 40-proz. Ausb.; Nadeln (aus Aceton) mit Schmp. 112–113°.

$C_9H_{13}NO_2 \cdot HCl$ (203.7) Ber. Cl 17.41 Gef. Cl 17.35

N.N-Dimethyl-*p*-phenetidin-oxyd-hydrochlorid: 53% d. Th. farbl. Nadeln mit Schmp. 136° u. Zers.

N.N-Diäthyl-anilin-oxyd: Die Oxydation mit Perhydrol in Methanol bei Raumtemp. erforderte hier 3 Tage. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther wurde die wäbr. Phase zur Trockne gebracht und das kristallisierte Aminoxyd aus Aceton umgelöst. Farbl. Nadeln mit Schmp. 96° in 75-proz. Ausb.

$C_{10}H_{15}NO \cdot H_2O$ (183.3) Ber. N 7.64 Gef. N 7.66

N.N-Dimethyl-*o*-toluidin-oxyd-hydrochlorid: Die nur sehr langsame Oxydation mit H_2O_2 macht die Verwendung von *Peressigsäure* ratsam. 500 ccm Acetanhydrid wurden bei 40° langsam mit 100 ccm 30-proz. H_2O_2 versetzt und 4 Stdn. gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht rührten wir 50 ccm *N.N*-Dimethyl-*o*-toluidin ein. Nach 5 Stdn. bei 30–35° schied eine Probe mit Natronlauge kein Amin mehr ab. Es wurde in 3 l Wasser eingegossen, mit Mangandioxyd bis zum negativen Bleisulfid-Test gerührt, filtriert und nach Salzsäurezusatz eingedampft. Aus Aceton kristallisierten 50 g Hydrochlorid (79% d. Th.) mit Schmp. 139° (Zers.); *Pikrat*-Zers.-P. 146°.

$C_9H_{13}NO \cdot HCl$ (187.7) Ber. Cl 18.89 Gef. Cl 18.87, 18.76

N.N-Dimethyl-*o*-chloranilin-oxyd-hydrochlorid: Oxydation mit *Peressigsäure* wie oben gab nach Umlösen aus Alkohol/Aceton (1:1) 59% d. Th. mit Schmp. 137° (Zers.). Die Analyse bezieht sich auf Chlor-Ion.

$C_8H_{10}ClNO \cdot HCl$ (208.1) Ber. Cl 17.04 Gef. Cl 16.87, 16.83

N-Methyl-diphenylamin-oxyd-hydrochlorid: 30 g der tertiären Base²⁹⁾ ließ man in 600 ccm 7-proz. *Peressigsäure* bei 40–50° eintropfen und rührte weitere 2 Stdn. Unter sorgfältiger Kühlung wurde mit 210 ccm 40-proz. Kalilauge neutralisiert, zweimal ausgeäthert und dann 10 mal mit Chloroform ausgezogen. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden bei 30° zur Trockne gebracht, mit methanol. Salzsäure versetzt und wieder bei 30° eingedampft. Der honiggelbe Rückstand kristallisierte aus Aceton: 22.7 g farbl. Nadeln (59% d. Th.) mit Zers.-P. 126–127°.

$C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$ (235.7) Ber. Cl 15.04 Gef. Cl 14.93, 14.89

Das *Pikrat* schmolz unter Blaufärbung bei 118–119° (Zers.).

*Trimethylamin-oxyd*³⁰⁾: Dihydrat-Schmp. 96° (Lit.³⁰⁾: 96°). Wasserfreies Oxyd: Schmp. 209° (Zers.) (Lit.³⁰⁾: 208°).

Triäthylamin-oxyd: Triäthylamin wurde mit wäbr. H_2O_2 oxydiert und bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach Trocknen über P_2O_5 i. Hochvak. konnte das sehr hygroskopische Oxyd aus absol. Triäthylamin kristallin mit Schmp. 80° abgeschieden werden. *Pikrat*-Schmp. 165° (Lit.³¹⁾: 164°).

Acylierung der Trialkylamin-oxyde

Trimethylamin-oxyd und Acetanhydrid: In die Lösung von 10 g Oxyd in 50 ccm Eisessig wurden bei 40° innerhalb von 60 Min. 100 ccm Acetanhydrid eingeührt. Am andern Morgen wurden Eisessig und Acetanhydrid über eine Kolonne weitgehend abgezogen. Die Fraktionie-

²⁹⁾ H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 886 [1919].

³⁰⁾ J. MEISENHEIMER und K. BRATRING, Liebigs Ann. Chem. **397**, 284 [1913].

³¹⁾ W. R. DUNSTAN und E. GOULDING, J. chem. Soc. [London] **75**, 792 [1899].

rung des Rückstandes aus dem Claisen-Kolben ergab 16 g vom Sdp. 163–168°; Vorversuche hatten gezeigt, daß es sich um ein stabiles Azeotrop aus Essigsäure und *N,N*-Dimethylacetamid handelt. Nach Vermischen mit eiskalter 20-proz. Natronlauge ließ sich die obere Carbonamid-Schicht abheben. Die Destillation lieferte 8.1 g *Dimethylacetamid* (70% d. Th.). Der Sdp. 57°/12 Torr und der n_D^{20} 1.4361 stimmten mit einem authent. Präparat überein.

In Chloroform: Zu einer gerührten Lösung von 10 g wasserfreiem Trimethylamin-oxyd in 100 ccm Chloroform (frei von Wasser und Äthanol) wurden in Abständen von 3 Min. je 0.5 ccm Acetanhydrid gegeben. Nach Zugabe von 4.0 ccm wurde der Siedepunkt der Reaktionslösung erreicht, nach 11.5 ccm klang die Wärmetönung ab (12.5 ccm = 1 Äquiv. Acetanhydrid). Formaldehyd-Geruch trat schon zu Beginn der Reaktion auf. Es wurde mit weiteren 13.5 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. rückflußgekocht. Beim Zutropfen von 20-proz. Natronlauge zur eiskalten Lösung schied sich die wäßr. Phase mit dem auskrist. Natriumacetat als Brei ab, der anschließend noch 4 mal mit Chloroform digeriert wurde. Die vereinigten Chloroformlösungen gaben bei der Destillation 9.5 g *Dimethylacetamid* (82% d. Th.) mit Sdp. 56–57°/12 Torr.

Triäthylamin-oxyd und Acetanhydrid: 6.2 g weitgehend entwässertes Oxyd wurden in 100 ccm trockenem Triäthylamin mit 15 ccm Acetanhydrid behandelt, wobei die Temperatur auf 20–30° gehalten wurde. Nach 3 Stdn. wurde das Amin abdestilliert, der Rückstand mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Äther ausgezogen. Nach Abziehen des Äthers gingen bei 180–190° 4.1 g *N,N*-Diäthylacetamid (67% d. Th.) mit n_D^{20} 1.4371 über; authent. Präp. n_D^{20} 1.4370.

Acylierung des *N,N*-Dimethyl-anilin-oxyds (I)

I und Acetanhydrid: Selbst bei 0° kann die exotherme Reaktion mit unverdünntem Acetanhydrid außer Kontrolle geraten. Nach Vorversuchen erwiesen sich folgende Bedingungen als optimal: 2 g Hydrochlorid (11.5 mmol) wurden wie S. 3235 in das freie, trockene Aminoxyd übergeführt. Nach Kühlen auf –30° durch Einwerfen von etwas Trockeneis wurde in 25 ccm vorgekühltem Acetanhydrid unter Schütteln gelöst. Eine anfänglich hellblaue bis violette Lösungsfarbe schlug nach Minutenfrist in Braun um. Nach Aufbewahren über Nacht im Kühlschrank wurde der größte Teil des Acetanhydrids i. Vak. bis zu 45° Badtemp. abgezogen. Den Rest des Acetanhydrids hydrolysierten wir mit 40 ccm warmer *n* HCl. Nach dem Erkalten wurde die saure Lösung so lange mit Äther perforiert, bis 5 ccm des zurückfließenden Äthers rückstandsfrei verdunsteten. Der mit Kaliumcarbonat getrocknete Ätherextrakt hinterließ fast reines *N*-Methylacetanilid (III), das gegen 120° (Badtemp.)/12 Torr aus dem Mikrokölbchen übergang: 0.51 g (29% d. Th.) mit Schmp. 98°. Umlösen aus Cyclohexan ergab 0.43 g vom Schmp. 100°, die sich in der Mischung mit einem authent. Präparat als identisch erwiesen.

Die wäßrig-salzsäure Lösung wurde mit 20-proz. Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und wieder mit Äther perforiert. Nach Abdampfen des Äthers über eine Kolonne wurde das II und Dimethylanilin enthaltende Gemisch 10 Min. mit siedender methanol. *n* KOH verseift. Nach Ansäuern mit 2 *n* HCl wurde das Methanol abgedampft, mit Natriumcarbonatlösung alkalisiert und in Äther aufgenommen. Dem Ätherextrakt entzogen wir mit 5 mal 10 ccm 2 *n* NaOH das Aminophenol IV. Aus dem Ätherrückstand gingen bei 80–90°/12 Torr 0.12 g *N,N*-Dimethyl-anilin (9%) über; Pikrat-Schmp. 141°. Eine bei 200–230° (Badtemp.)/12 Torr übergehende Fraktion kristallisierte nach Animpfen mit *p,p*-Bis-dimethylamino-diphenylmethan; nach Umlösen aus Ligroin stimmte der Schmp. 89–90° mit einem authent. Präparat überein (Lit.³²⁾: 90–91°).

32) J. BIEHRINGER, J. prakt. Chem. [2] 54, 217 [1896].

Die neutralisierte wäßrig-alkalische Lösung gab an Äther die phenolischen Produkte ab, die aus dem Mikrokölbchen destilliert wurden. Das bei 85–95° (Badtemp.)/12 Torr übergehende 2-Dimethylamino-phenol (IV) (0.52 g, 33 % d. Th.) erstarrte kristallin mit Schmp. 43–44°; nach Umlösen aus Petroläther 0.40 g mit Schmp. 44–45°, ohne Depression mit einem aus *o*-Amino-phenol bereiteten Präparat (Lit.³³⁾: 44–44.5°).

In 0.08 g phenolischen Nachlaufs (100–200°/12 Torr) ließ sich papierchromatographisch kein *p*-Dimethylamino-phenol nachweisen. Als Steigflüssigkeit diente wassergesättigtes Butanol/Eisessig (90:10); nach 15 Stdn. Laufzeit wurde mit 0.5 % FeCl₃ in Methanol entwickelt.

Die Zuverlässigkeit der Trennungsmethode wurde mit künstlichen Gemischen der drei Hauptprodukte erprobt. III wurde praktisch vollständig zurückgewonnen; die Verluste an IV und Dimethylanilin betrugen 10–20 %.

Reaktion in Cumol: 28.8 mMol I, aus 5.0 g Aminoxyd-hydrochlorid bereitet, wurden in 50 ccm Chloroform und 25 ccm Cumol gelöst; Cumol allein löst das Aminoxyd nicht. Nach Reaktion bei 0° mit 10 ccm Acetanhydrid wurde wie oben aufgearbeitet. 2 Parallelversuche ergaben 2.11 g und 2.31 g III (48 bzw. 53 % d. Th.), 0.50 und 0.67 g IV (13 bzw. 17 % d. Th.) sowie 0.22 und 0.12 g Dimethylanilin (6 bzw. 3 % d. Th.). Die Fahndung nach dem bei 118° schmelzenden 2,3-Dimethyl-2,3-diphenyl-butan in der Neutralfraktion war vergebens. Ein Vergleichsversuch in Chloroform/Toluol (2:1) lieferte 40 % III, 17 % IV und 7 % Dimethylanilin.

Isolierung des Phenolesters II: 10.0 g I-Hydrochlorid wurden in 75 ccm Wasser mit 6 g Natriumcarbonat gelöst und bei 0° unter Rühren innerhalb von 30 Min. mit 12 ccm Acetanhydrid versetzt. Nach 2 stdg. Rühren unter Eiskühlung wurde mit starker Natriumcarbonatlösung überschüss. Anhydrid hydrolysiert und ausgeäthert. Aus dem Ätherrückstand wurden nach einem Vorlauf von 0.74 g Dimethylanilin (11 % d. Th.) 8.20 g eines farbl. basischen Öls mit Sdp. 116–117°/12 Torr gewonnen: 80 % d. Th. 2-Dimethylamino-phenyl-acetat (II).

$C_{10}H_{13}NO_2$ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 Gef. C 67.35 H 7.48

1.0 g Ester lieferte nach 10 Min. langem Kochen mit *n* KOH in Methanol 0.69 g IV (89 % d. Th.) vom Schmp. 44°. In einem weiteren Versuch wurde 1.0 g IV in Wasser mit Natriumcarbonat und Acetanhydrid den gleichen Bedingungen ausgesetzt wie oben I; 0.86 g wurden unverändert zurückerhalten. Lediglich 1 Tropfen höhersied. Material könnte auf eine Acetylierung zurückgehen.

I und Acetylchlorid: Aminoxyd aus 5 g Hydrochlorid wurde in 50 ccm Chloroform bei 0° tropfenweise mit 10 ccm Acetylchlorid versetzt. Nach 12 Stdn. im Kühlschrank wurde die dunkle Lösung wie S. 3237/8 aufgearbeitet. Parallelversuche führten zu 8 und 11 % d. Th. III, 9 und 13 % d. Th. IV sowie 20 und 20 % Dimethylanilin. Die Reduktion kam also stärker zum Zug.

Die Acylierung anderer aromatischer Aminoxyde

***N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyd und Acetanhydrid:** Unter den für I beschriebenen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen wurden aus 2 g Hydrochlorid (10.7 mMol) erhalten: 0.25 g *N*-Methyl-acet-*p*-toluidid (14 % d. Th.) mit Sdp. 130–140° (Badtemp.)/12 Torr und Schmp. 80–81°. Nach Umlösen aus Benzin gab das bei 82° schmelzende Präparat in der Mischprobe keine Depression (Lit.³⁴⁾: 83°).

³³⁾ J. PINNOW, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 1401 [1899].

³⁴⁾ A. L. THOMSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1582 [1877].

Die phenolische Fraktion lieferte bei der Dest. 1.23 g *2-Dimethylamino-5-methyl-phenol* mit Schmp. 75°. Aus Petroläther farbl., bei 75.5° schmelzende Blättchen, die in Methanol violette FeCl_3 -Reaktion geben.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ (151.2) Ber. C 71.49 H 8.67 Gef. C 71.48 H 8.54

Das *O*-Acetylderivat ist flüssig, die Benzoylverbindung schmilzt bei 119° (aus Ligroin). Der Benzoesäureester stimmt mit einem Präparat überein, das aus *2-Nitro-5-methyl-phenol* durch Reduktion zum Amin, Methylierung²⁸⁾ und Benzoylierung synthetisiert wurde.

Die Basenfraktion schließlich gab 3% d. Th. *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin bei 90–100° (Badtemp.)/12 Torr (Pikrat-Schmp. 129°).

Mit Benzoesäure-anhydrid in Chloroform: 10.7 mMol *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin-oxyd wurden in 10 ccm Chloroform mit 3 g Benzoesäureanhydrid über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüss. Anhydrid wurde nach Entfernung des Chloroforms mit HCl und Methanol in den Methylester übergeführt. Das Gemisch von sek. und tert. Amin wurde durch Acetylierung getrennt. Mit 6% d. Th. *N*-Methyl-acet-*p*-toluidid, 35% *2-Dimethylamino-5-methyl-phenol* und 34% *N,N*-Dimethyl-*p*-toluidin erscheint das Produktverhältnis wesentlich verschoben gegenüber dem mit Acetanhydrid in Chloroform erzielten (Tab. 5, S. 3227).

N,N-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyd: Reaktion mit Acetanhydrid und Aufarbeitung wie S. 3237/8. Das noch nicht beschriebene *2-Dimethylamino-5-chlor-phenol* schmolz bei 88.5–89° und ging bei 100–120° (Badtemp.)/12 Torr über.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClNO}$ (171.6) Ber. C 55.99 H 5.87 N 8.16 Gef. C 55.96 H 5.78 N 8.24

Einer der Versuche in Eisessig unter Basenkatalyse (Tab. 7) sei skizziert: 24 mMol kristallisiertes Aminoxyd, aus 5.0 g Hydrochlorid freigesetzt, wurden zusammen mit 5.45 g *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin (35 mMol) in 100 ccm reinstem Eisessig gelöst und unter Lampenstickstoff mit 25 ccm Acetanhydrid zur Reaktion gebracht. Nach 18 Stdn. bei Raumtemp. und 6½ Stdn. bei 40° wurden Essigsäure und ein Teil des Acetanhydrids unter 10 Torr abdestilliert. Zugabe von 50 ccm 2 *n* HCl bindet die Basen und katalysiert die Hydrolyse des Anhydrids. Nach kurzem Stehenlassen wurde 10 Stdn. mit Äther perforiert und aus der Ätherlösung nach einmaligem Ausziehen mit *n* HCl das *N*-Methyl-*p*-chloracetanilid durch Destillation bei 135–160° (Badtemp.)/12 Torr isoliert: 2.33 g (53% d. Th.) vom Schmp. 89–90.5° (rein 91–92°). Die Aufarbeitung der Basenfraktion folgte S. 3237/8 und gab 1.63 g (40% d. Th.) *2-Dimethylamino-5-chlor-phenol* mit Schmp. 87–88° sowie 4.8 g tertiäres Amin; die Verluste an tert. Base bei der Aufarbeitung ermöglichen hier die Aufstellung der Bilanz nicht.

N,N-Dimethyl-*p*-anisidin-oxyd: Das autoxydable *2-Dimethylamino-5-methoxy-phenol* als Reaktionsprodukt schmolz nach Umlösen aus Petroläther bei 68–69°, ging bei 120–130° (Badtemp.)/12 Torr über und gab tiefviolette FeCl_3 -Reaktion.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38 Gef. C 64.86 H 7.87 N 8.34

N,N-Dimethyl-*m*-anisidin-oxyd: Die in den ersten Versuchen konstatierte Teerbildung im basischen Anteil ging auf die große Bereitschaft zur Kondensation mit Formaldehyd zurück. Es war nötig, dem Ansatz Dimedon zuzusetzen und im Neutralanteil das Formal-dimedon vom Carbonamid zu trennen. Das *N*-Methyl-acet-*m*-anisidid kam aus Cyclohexan in farbl. Spießen vom Schmp. 61–62°. Das *2-Dimethylamino-4-methoxy-phenol*, dessen Konstitution aus Analogiegründen erschlossen wurde, zeigte Schmp. 73–74° (Petroläther).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (167.2) Ber. C 64.65 H 7.84 N 8.38 Gef. C 63.92 H 7.82 N 8.54

N,N-Dimethyl-*o*-toluidin-oxyd: Auch hier trat bei der Einwirkung von Acetanhydrid unter Kohlendioxyd zunächst eine hellblaue Färbung auf, die bald in Violett umschlug. Das

N-Methyl-acet-o-toluidid wurde mit einem authent. Präparat verglichen. Als Phenolanteil traten nur wenige mg eines nichtkristallisierenden Öls auf.

N,N-Dimethyl-o-chloranilin-oxyl: Das noch nicht beschriebene *N-Methyl-o-chlor-acetanilid* fiel als Flüssigkeit mit Sdp.₁₂ 130° (Badtemp.) und n_D^{25} 1.5320 an.

N-Methyl-diphenylamin-oxyl und *Benzoylchlorid*: Das aus dem kristallinen Hydrochlorid bereitete glasige Oxyd lieferte mit Acetanhydrid 34% d. Th. des flüssigen *o-Acetoxy-N-methyl-diphenylamins*. Eine quantitative Produktanalyse gelang bei der Benzoylierung besser.

3 g Aminoxyd-hydrochlorid wurden in 50 ccm trockenem Pyridin unter Eiskühlung und Schütteln mit 2.7 g Benzoylchlorid (1.5 Äquiv.) behandelt. Nach 48 Stdn. im Kühlschrank wurde das Pyridin und etwas Benzoesäure mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand mit Äther ausgezogen und die Ätherlösung mit Natriumcarbonat durchgeschüttelt. Das beim Abdampfen des Äthers zurückbleibende dunkle, zähe Öl wurde in 2 ccm absol. Äthanol aufgenommen und schied 0.13 g *N-Benzoyl-diphenylamin* mit Schmp. 176° ab (Mischprobe). Die Natriumcarbonatlösung gab beim Ansäuern 1.6 g Benzoesäure. Aus der Mutterlauge des Carbonamids gingen bei 140–165° (Badtemp.)/0.5 Torr 0.68 g farbl. Öl mit n_D^{25} 1.6237 über, das sich als *N-Methyl-diphenylamin* erwies. Eine Fraktion mit Sdp. 170–180° (Badtemp.)/0.5 Torr kristallisierte und schied aus Benzin 0.80 g farbl. Tafeln mit Schmp. 70–71° ab, die sich als *o-Benzoxy-N-methyl-diphenylamin* erwiesen.

$C_{20}H_{17}NO_2$ (303.4) Ber. N 4.62 Gef. N 4.54

In einem weiteren Ansatz ergab die IR-Analyse, daß 2.31 g bei 100–180°/0.1 Torr erhaltenen Destillats 1.39 g des Phenolesters (37% d. Th.) enthielten.

N-Methyl-diphenylamin-oxyl und *3,5-Dinitro-benzoylchlorid* reagierten unter Dunkel-färbung. Die Aufarbeitung wie oben führte zu 2% d. Th. *N-[3,5-Dinitro-benzoyl]-diphenylamin* mit Schmp. 180° sowie 20% d. Th. roten Drusen mit Schmp. 105–107°, deren Analyse auf *o-[3,5-Dinitro-benzyloxy]-N-methyl-diphenylamin* wies.

$C_{20}H_{15}N_3O_6$ (393.3) Ber. N 10.68 Gef. N 10.40

Kreuzversuche mit „Fremdaminen“

Trimethylamin-oxyl und *N,N-Dimethylanilin*: 2.0 g wasserfreies Oxyd wurden mit 3.3 g Dimethylanilin und 25 ccm Acetanhydrid bei Raumtemp. behandelt. Die übliche Aufarbeitung lieferte nur *N,N-Dimethyl-acetamid*, nicht aber *N-Methyl-acetanilid*. Die Basenfraktion enthielt nicht weniger als 3 g *p,p'*-Bis-dimethylamino-diphenylmethan.

N,N-Dimethyl-anilin-oxyl und *Triäthylamin*: 1 aus 5 g Hydrochlorid wurde in 200 ccm trockenem Triäthylamin, das durch 2maliges Kochen mit *p*-Toluolsulfochlorid und anschließende Fraktionierung gereinigt war, weitgehend gelöst und bei 0° mit 12.5 ccm Acetanhydrid in 50 ccm des gleichen Solvens zur Reaktion gebracht; da sich 2 Phasen bildeten, wurde 18 Stdn. geschüttelt. Die übliche Aufarbeitung durch Ätherperforation und Waschen der Ätherlösung mit Natriumcarbonat lieferte bei 100–150° (Badtemp.)/12 Torr 2.63 g Neutralfraktion, deren Schmp. 96–98° auf wenig verunreinigtes *N-Methyl-acetanilid* wies. Zur IR-Analyse wurden homogenisierte Proben in Tetrachloräthylen zu 2.5- bis 6-proz. Lösungen eingewogen. In der 0.2-mm-Fixküvette mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang des Perkin-Elmer, Modell 21, wurde *N-Methyl-acetanilid* mittels der Banden bei 697 und 1605/cm, das *N,N*-Diäthyl-acetamid mit der Bande bei 1228/cm erfaßt. Die Extinktionen wurden mit künstlichen Mischungen eingegrenzt und wiesen auf etwa 80–100 mg *N,N*-Diäthyl-acetamid (ca. 3% d. Th.) neben 58% d. Th. *N-Methyl-acetanilid*. Bei der erneuten Destillation reicherte sich das Diäthylacetamid im Vorlauf an und konnte im IR-

Spektrum sicher identifiziert werden. Als basischer Anteil wurden 0.29 g *N,N*-Dimethylanilin (8% d. Th.) isoliert; die Ausbeute an IV betrug weniger als 5 mg.

Ein zweiter Versuch, in 100 ccm Triäthylamin + 100 ccm Chloroform einphasig ausgeführt, lieferte 2.47 g III, 0.15 g *N,N*-Diäthylacetamid und 0.27 g *N,N*-Dimethylanilin.

Versuche unter Stickoxyd

Das aus Natriumnitrit mit saurer Eisen(II)-sulfatlösung bereitete NO³⁵⁾ passierte 3 Waschflaschen mit 4*n* KOH und wurde über gesätt. Natriumchloridlösung im Gasometer abgesperrt. Die Luft im Reaktionskolben wurde zunächst durch Lampenstickstoff und dann nach Entgasung der Lösungsmittel durch NO verdrängt. In 100 ccm Chloroform/Acetanhydrid lösen sich bei 0° ca. 50 ccm NO. In folgenden Systemen wurde keine NO-Aufnahme beobachtet: *N,N*-Dimethylanilin in Chloroform/Acetanhydrid, I in Chloroform, II in Chloroform, Trimethylamin-oxyd in Chloroform/Acetanhydrid.

N,N-Dimethylanilin-oxyd-hydrochlorid: Die Lösung von 3.0 g in 50 ccm alkohol- und wasserfreiem Chloroform nahm bei 0° rasch NO₂-freies Stickoxyd auf, wobei sich die Lösung über Grüngelb nach Braun verfärbte unter Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlags. Mit der Aufnahme von 1.3 Moläquivv. NO war die Umsetzung nach 2 Stdn. abgeschlossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet: 2.55 g mit Zers.-P. 160–170°. 1.00 g davon ergaben beim Umlösen aus 9 ccm 2 *n* HCl 0.85 g *p*-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid mit Zers.-P. 171–174°. Da Vorversuche mit reinem Hydrochlorid 10% Verlust beim Umkristallisieren ergeben hatten, entsprach die Ausb. 2.37 g (74% d. Th.). Das freigesetzte, grüne *p*-Nitroso-dimethylanilin wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

In zwei weiteren Versuchen bei Raumtemp. wurden innerhalb von 45 Min. 1.06 bzw. 1.10 Äquivv. NO absorbiert. Neben 63–64% *p*-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid wurden hier aus der Chloroform-Mutterlauge 8–10% d. Th. *p*- und 4–6% d. Th. *o*-Nitro-dimethylanilin isoliert. Die Nitroverbindungen trennten wir über die Hydrochloride⁷⁾ und verglichen mit authent. Präparaten.

N,N-Dimethyl-*p*-chloranilin-oxyd und Acetanhydrid: Freies Aminoxyd aus 5.0 g Hydrochlorid wurde in 75 ccm Chloroform bei 0° unter reiner NO-Atmosphäre mit 25 ccm Acetanhydrid umgesetzt. Nach 18 Stdn. bei 0° war die NO-Absorption mit 238–300 ccm bei 5 Parallelversuchen abgeschlossen. Die Aufarbeitung der goldgelben Lösung ergab 22–30% d. Th. an 2-Dimethylamino-5-chlor-phenol, 14–17% d. Th. *N,N*-Dimethyl-*p*-chloranilin sowie 1.4–2.0 g Neutralanteil. Digerieren der Neutralfraktion mit Cyclohexan lieferte *N*-Methyl-*p*-chloracetanilid (Schmp. 89–90.5°). Da die Kristallisation des Mutterlaugeninhalts aus Petroläther zu Gemischen führte, wurde aus dem gleichen Lösungsmittel an neutralem Aluminiumoxyd aufgezogen und mit steigendem Methanolzusatz eluiert. Aus 2 Zonen wurden *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-chloranilin und in geringerer Quantität *N,N*-Dimethyl-2-nitro-4-chloranilin isoliert. Die hellgelben Kristalle des ersteren schmolzen bei 44–46° und erwiesen sich nach Reinigung in Schmp. und Mischprobe mit einem authent. Präparat³⁶⁾ (Schmp. 50.5 bis 51°) identisch. Auch die feuerroten, derben Nadeln der 2-Nitro-Verbindung wurden mit einem aus *N,N*-Dimethyl-4-chloranilin bereiteten Präparat³⁷⁾ in Schmp. und IR-Spektrum verglichen.

³⁵⁾ A. KURTENACKER und H. LOESCHER, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 343 [1938].

³⁶⁾ E. SCHMIDT und H. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1537 [1920].

³⁷⁾ J. PINNOW, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2982 [1898].