

FRIEDRICH KLAGES und HELMUTH SITZ<sup>1)</sup>

## Sterische Hinderung bei Reaktionen des Di-tert.-butylamins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. März 1963)

Di-tert.-butylamin zeigt nur hinsichtlich seiner Basizität und der Reaktion mit Diboran normales Verhalten. Sonstige Anlagerungsreaktionen zu Derivaten des vierbindigen Stickstoffs waren nicht möglich bzw. führten zu instabilen Verbindungen. Dagegen gelang in zwei Fällen eine, wenn auch ebenfalls sterisch behinderte Acylierung des N-Atoms.

Das vor einigen Jahren von uns erstmals in Gramm-Mengen synthetisierte Di-tert.-butylamin<sup>2)</sup> stellt eine ideale Substanz dar, um die sterische Behinderung von Verbindungen zu studieren, die zwei tertiäre Alkylreste an einem Atom eines Elementes der ersten Achterperiode tragen. Diese Untersuchung war von besonderem Interesse, nachdem H. C. BROWN und Mitarbb.<sup>3)</sup> zeigen konnten, daß bereits bei Anwesenheit minder raumbeanspruchender Substituenten am N-Atom die Basizität des Stickstoffs als Brönsted- und Lewis-Base in starkem Maße von der Raumerfüllung des an das freie Elektronenpaar tretenden Addenden abhängt.

1. Wie aus der Tabelle hervorgeht, steigt mit Ausnahme des Isopropylamins die Basizität in der Reihe der primären und sekundären Amine gleichartig, bei den sekundären Aminen lediglich etwas verstärkt, beim Übergang von den Methyl- über die Äthyl- und Isopropylverbindungen zu den tert.-butylierten Aminen. Di-tert.-butylamin ist infolgedessen neben dem innerhalb der Fehlergrenzen gleich stark basischen

Vergleich der Basizität ( $pK_b$ -Werte) primärer und sekundärer Amine mit nullären bis tertiären Alkylresten

	$pK_b$		$pK_b$
Methylamin <sup>5)</sup>	3.26	Dimethylamin <sup>5)</sup>	3.19
Äthylamin <sup>5)</sup>	3.23	Diäthylamin <sup>5)</sup>	2.92
Isopropylamin <sup>5)</sup>	3.27	Di-isopropylamin <sup>5)</sup>	2.85
tert.-Butylamin	3.16	Di-tert.-butylamin	2.68

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. HELMUTH SITZ, Univ. München 1960.

<sup>2)</sup> F. KLAGES und H. SITZ, Chem. Ber. **92**, 2606 [1959].

<sup>3)</sup> H. C. BROWN und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1956**, 1248.

<sup>4)</sup> G. GIRAULT, Bull. Soc. chim. France [5] **1956**, 589.

<sup>5)</sup> Zur Kontrolle unserer Meßmethode wurden die hier angegebenen Werte von N. F. HALL und M. R. SPRINKLE (J. Amer. chem. Soc. **54**, 3469 [1932]) von uns nachgeprüft und konnten innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden.

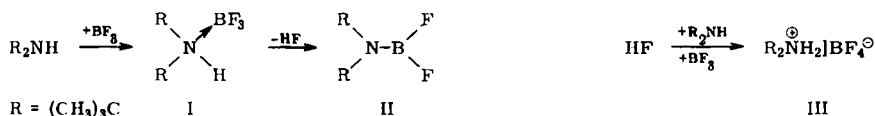
tert.-Butylcyclohexylamin ( $pK_b = 2.67^4$ ) die stärkste Base unter den bisher bekannten mesomeriefreien Aminoverbindungen.

Danach erfährt die Anlagerung des Protons zum Ammoniumion keine erkennbare sterische Behinderung.

2. Bei der Einwirkung von Diboran  $B_2H_6$  wird  $BH_3$  zum *N,N*-Di-tert.-butylborazan ( $(t-Bu)_2N \rightarrow BH_3$  angelagert<sup>6</sup>). Auch hier ist noch keine wesentliche sterische Behinderung der Reaktion zu erkennen.

3. Bortrimethyl reagiert zwischen  $+20^\circ$  und  $-80^\circ$  nicht mehr mit Di-tert.-butylamin. In diesem Fall reicht also die sterische Reaktionsbehinderung bereits aus, um die Borazanbildung zu unterbinden. Da die komplex gebundene Trimethylborgruppe nahezu die gleiche Raumerfüllung aufweist wie der tert.-Butylrest, läßt dieser Befund erwarten, daß die Darstellung des noch unbekannten Tri-tert.-butylamins erhebliche Schwierigkeiten bereiten wird, obgleich sie auf Grund von Modellbetrachtungen möglich sein sollte.

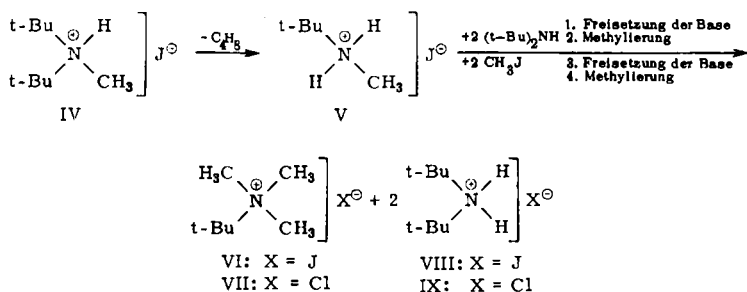
4. Mit Borfluorid tritt zwar eine Reaktion ein, doch kann es ebenfalls nicht zu einem stabilen Addukt (I) angelagert werden. Man erhält vielmehr zu 50% das Di-tert.-butylammonium-fluoborat (III). Vermutlich spaltet das primär entstehende Addukt I sofort Fluorwasserstoff ab unter Bildung des eine erheblich geringere Pitzer-Spannung aufweisenden, bisher jedoch nicht exakt nachgewiesenen Di-tert.-butylaminobordifluorids (II); der freigesetzte Fluorwasserstoff bildet mit je einem weiteren Molekül Amin und Borfluorid das Fluoborat III:



5. Eine andere Ausweichreaktion beobachtet man bei der Einwirkung von Methyljodid. Hier setzten sich zwar bei Raumtemperatur in mehreren Monaten 90% des Methyljodids unter Bildung von Jodidionen um, jedoch erhielten wir statt des erwarteten Methyl-di-tert.-butylammoniumjodids (IV), dessen Kation mit dem unter 2. beschriebenen Borazan isoster ist und deswegen existenzfähig sein sollte, ein Salzgemisch, das überwiegend aus dem Hydrojodid VIII des unveränderten Di-tert.-butylamins bestand. Als einziges Methylierungsprodukt trat Trimethyl-tert.-butylammoniumjodid (VI) auf; der bei dessen Bildung sich als Isobuten vom Stickstoff ablösende tert.-Butylrest konnte als Dibromid zu 90% nachgewiesen werden. Danach muß das Di-tert.-butylaminmolekül gleich mehrfach methyliert worden sein, was für den folgenden Reaktionsverlauf spricht: Zunächst entsteht das erwartete IV, welches jedoch unbeständig ist und spontan Isobuten unter Bildung von Methyl-tert.-butylammoniumjodid (V) abspaltet. Dieses geht dann im Rahmen einer Gleichgewichtsreaktion mit Di-tert.-butylamin in freies Methyl-tert.-butylamin über, welches schließlich wegen der geringeren sterischen Behinderung durch nur einen tert.-Butyl-

<sup>6</sup>) Dieser von H. NÖTH und H. BEYER (vgl. Dissertat. H. BEYER, Univ. München 1960) ausgeführte Versuch wurde uns von den Autoren freundlicherweise zur Veröffentlichung überlassen.

rest wesentlich rascher als Di-*tert.*-butylamin selbst in zwei Stufen zu VI weitermethyliert wird:



Die im Vergleich zur Beständigkeit anderer aliphatischer Amine unerwartet leicht erfolgende Ablösung eines der beiden *tert.*-Butylreste vom N-Atom als Isobuten wird auch bei anderen Di-*tert.*-butylstickstoffverbindungen beobachtet. Als weitere Beispiele seien angeführt: 1. Der in vorstehender Abhandlung beschriebene teilweise Abbau des *N,N*-Di-*tert.*-butyl-hydroxylamins zu einem Derivat des *N*-Mono-*tert.*-butyl-hydroxylamins im Rahmen der Acetylierung. 2. Der im nächsten Abschnitt erwähnte teilweise Zerfall des *N*-Nitroso-di-*tert.*-butylamins. 3. Die im übernächsten Abschnitt beschriebene teilweise Bildung von Mono-*tert.*-butylchloramin bei der *N*-Chlorierung von Di-*tert.*-butylamin.

6. Etwas erfolgreicher verliefen die Versuche, Derivate des dreibindigen Stickstoffs mit einem dritten Substituenten neben den beiden *tert.*-Butylresten herzustellen. Abgesehen von dem schon früher beschriebenen Di-*tert.*-butyl-hydroxylamin<sup>2)</sup> ist hier *N*-Nitroso-di-*tert.*-butylamin (X) zu erwähnen, das erst bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid im Sinne der folgenden Gleichung entsteht:



Die Ausbeute an X beträgt allerdings nur 23% d. Th., obgleich IX nahezu quantitativ gebildet wird. Vermutlich spaltet sich auch hier einer der beiden *tert.*-Butylreste leicht als Isobuten vom Stickstoff ab; das zurückbleibende primäre Nitrosamin erleidet sofort den üblichen Zerfall in Stickstoff und *tert.*-Butanol (bzw. Isobuten und Wasser), die sämtlich unter den angewandten Arbeitsbedingungen nicht faßbar sind.

7. Bei der *N*-Chlorierung mit Natriumhypochlorit wurde ebenfalls einer der beiden *tert.*-Butylreste abgespalten; wir erhielten in etwa 40-proz. Ausbeute ein Gemisch aus annähernd gleichen Teilen Mono- und Di-*tert.*-butylchloramin, das durch fraktionierte Destillation getrennt werden konnte.

8. Bei der Umsetzung mit Phenylisocyanat entstand statt des erwarteten, vermutlich ziemlich hochschmelzenden *N,N*-Di-*tert.*-butyl-*N'*-phenyl-harnstoffs eine niedrigschmelzende Substanz der ungefähren Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ , die beim Versuch, sie aus Petroläther umzukristallisieren, unter Bildung von Phenylisocyanat zerfiel, und deren Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Auch hier hatte also infolge sterischer Hinderung eine Ausweichreaktion stattgefunden.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Gewährung von Forschungsmitteln zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Basizitätsbestimmung von Di-tert.-butylamin:** Eine Lösung von ca. 75 mg der *Aminbase* in 100 ccm Wasser wurde bei 25° mit *n HCl* titriert. In Abhängigkeit vom Säurezusatz wurden mit Hilfe eines pH-Meßgeräts folgende pH-Werte bestimmt:

ccm <i>n HCl</i> :	0.00	0.24	0.36	0.48	0.53	0.56	0.58	0.60	0.62	0.68	0.94	1.22
pH gemessen:	11.59	11.30	11.18	10.79	10.45	9.89	7.00	3.73	3.30	2.88	2.40	2.25

Die graphische Auswertung dieser Daten ergibt für das Di-tert.-butylammoniumion den  $pK_a$ -Wert 11.21 (bzw. 11.22 als Mittel aus zwei derartigen Meßreihen); aus diesem errechnet sich der  $pK_b$ -Wert der freien Base zu  $13.90 - 11.22 = 2.68$ .

**Reaktion mit Diboran<sup>6)</sup>:** Bei -178° wurden in einer Hochvak.-Apparatur 3.14 mMol *Di-tert.-butylamin* auf 5.15 mMol *Diboran* kondensiert. Nach Erwärmen auf -75° trat langsame Reaktion ein, die in 1/2 Stde. bei Raumtemperatur beendet war. Anschließend ließen sich bei -78° 3.59 mMol nicht umgesetztes *Diboran* abdestillieren, so daß der Verbrauch 1.56 mMol (bzw. 3.12 mMol  $BH_3$ -Einheiten) betrug. Das feinkristalline Reaktionsprodukt schmolz bei 111–112°.

**Reaktion mit Borfluorid-ätherat:** In eine mit angeschmolzener Fritte versehenen Apparatur ließ man unter strengem Feuchtigkeitsausschluß und Rühren mit einem Stickstoffstrom nacheinander die Lösungen von 0.74 g *Di-tert.-butylamin* und 0.82 g frisch dest. *Borfluorid-ätherat* in je 25 ccm Äther eintropfen, worauf sofort die Abscheidung des kristallinen *Di-tert.-butylammonium-fluoborats* (III) begann. Das mit Äther nachgewaschene Produkt schmolz bei 226° (Zers.); Ausb. 0.625 g (100%).



Aus dem sirupösen Eindampfrückstand der Reaktionslösung, der vermutlich zur Hauptsache aus II bestand, waren keine kristallisierten Substanzen erhältlich.

**Reaktion mit Methyljodid:** Die in eine Ampulle eingeschmolzene Mischung aus äquimolekularen Mengen *Di-tert.-butylamin* (1.97 g) und *Methyljodid* (2.16 g) wurde 5 1/2 Monate im Dunkeln aufbewahrt, wobei sie sich zum größten Tl. in eine farblose Kristallmasse umwandelte. Bei anschließendem Abdestillieren der bei -70° i. Hochvak. flüchtigen Anteile ging eine bei Raumtemperatur gasförmige Substanz über, die sich mit *Brom* in Methylenchlorid zu *Iso-butylendibromid* umsetzte (Sdp. 148°); Ausb. 0.880 g (90% d. Th., bez. auf umgesetztes Methyljodid).

Die Kristallmasse wog nach Extraktion aller nicht-saluartigen Produkte mit Äther 3.75 g und enthielt 46% Jodidionen, woraus sich ein 89-proz. Umsatz des Methyljodids zu Jodidionen (und damit auch des Di-tert.-butylamins im Sinne obiger Gleichung) errechnet. Aus der äther. Waschlösung fielen nach Zusatz von äther. *Salzsäure* 0.147 g IX (55% nicht umgesetzte *Aminbase*) aus.

Zur Aufarbeitung des Gemisches der Jodide VI und VIII wurden diese in die Chloride verwandelt (Umsetzen der wäßr. Lösung mit Silberacetat und anschließend mit *Salzsäure*) und das entstehende Gemisch aus VII und IX mit Natronlauge versetzt. Das hierbei aus IX freigesetzte Di-tert.-butylamin ging nach Extraktion mit Äther und Fällen mit äther. *Salzsäure* erneut in IX über, das durch Mischschmelzprobe identifiziert wurde; Ausb. 1.450 g (96% d. Th., bez. auf umgesetztes Methyljodid).

Aus dem Eindampfrückstand der mit Äther extrahierten und mit *Salzsäure* angesäuerten wäßr.-alkalischen Phase ließ sich das quartäre Ammoniumsalz VII mit heißem, absol. Alkohol herauslösen. Ausb. 0.350 g (52%, bez. auf umgesetztes Methyljodid). Die Struktur der noch anorganische Verunreinigungen enthaltenden Substanz ergab sich: a) aus dem Hofmann-

Abbau (trockenes Erhitzen mit Natriumhydroxyd), der Trimethylamin lieferte (Schmp. des Pikrats 216°); b) Aus dem auf Grund der Elementaranalyse (C 52.86, H 11.50, N 8.83) errechneten Atomverhältnis von C : H : N = 6.99 : 18.09 : 1.

*N-Nitroso-di-tert.-butylamin (X)*: Die Ätherlösungen von 0.744 g *Di-tert.-butylamin* und 0.190 g *Nitrosylchlorid* wurden bei -20° vereinigt, worauf sofort das im Sinne obiger Reaktionsgleichung entstandene *IX* in einer Ausb. von 0.470 g (99 %) auskristallisierte. Im äther. Filtrat enthaltenes Nitrosamin *X* ging bei einer Badtemperatur von 180° i. Vak. als im Kühler kristallisierendes gelbes Öl über; Schmp. 29°, Ausb. 0.104 g (23 %).

$C_8H_{18}N_2O$  (158.2) Ber. N 17.70 Gef. N 17.29

*Mono- und Di-tert.-butylchloramin*: Bei 0° ließ man 3.000 g *Di-tert.-butylamin* unter kräftigem Schütteln in eine aus 41 ccm 2*n* NaOH frisch hergestellte *Natriumhypochlorit*-Lösung eintropfen und extrahierte anschließend 3 mal mit je 20 ccm Äther. Der Eindampfrückstand der getrockneten Ätherphase lieferte bei der Vakuumdestillation 2 konstant siedende Fraktionen, die auf Grund ihrer Analysenwerte als *Mono-* und *Di-tert.-butylchloramin* identifiziert wurden.

1. Fraktion: Sdp.<sub>22</sub> 51°, Ausb. 0.542 g (22 %)

$C_4H_{10}ClN$  (107.6) Ber. Cl 32.95 Cl<sup>Ⓢ</sup> 32.95 Gef. Cl 33.77 Cl<sup>Ⓢ</sup> 33.57<sup>7)</sup>

2. Fraktion: Sdp.<sub>20</sub> 67–68°, Ausb. 0.636 g (17 %)

$C_8H_{18}ClN$  (163.7) Ber. Cl 21.66 Cl<sup>Ⓢ</sup> 21.66 Gef. Cl 21.61 Cl<sup>Ⓢ</sup> 21.80<sup>7)</sup>

---

<sup>7)</sup> Durch jodometrische Titration bestimmt.