

Tris(chlormethyl)amin und Bis(chlormethyl)methylamin. Darstellung und chemische Reaktionen

Ekkehard Fluck* und Peter Meiser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

Eingegangen am 30. August 1972

Die Titel-Verbindungen (**1**, **8**) wurden durch Umsetzung von PCl_5 mit Hexamethylenetetramin bzw. 1,3,5-Trimethylhexahydro-*s*-triazin dargestellt. Die Reaktionen von **1** und/oder **8** mit SbCl_5 , SnCl_4 , Natriummethylat, Natriumacetat, Phenyllithium, Grignard-Verbindungen, sek. Aminen und Äthanthiol werden beschrieben. Die Reaktionsprodukte, teilweise bislang nicht beschriebene tertiäre Amine, werden charakterisiert.

Tris(chloromethyl)amine and Bis(chloromethyl)methylamine.

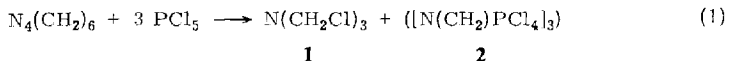
Synthesis and Chemical Reactions

The title compounds (**1**, **8**) were synthesized by reaction of PCl_5 with hexamethylenetetramine or 1,3,5-trimethylhexahydro-*s*-triazine, respectively. The reactions of **1** and/or **8** with SbCl_5 , SnCl_4 , sodium methylate, sodium acetate, phenyllithium, Grignard compounds, *sec.* amines and ethanethiol are described. The reaction products, tertiary amines, partially unknown as yet, are characterized.

Dialkyl(chlormethyl)amine sind von Böhme und Mitarbeitern^{1–4)} gut untersuchte, auf verschiedenen Wegen zugängliche Verbindungen. Alkylbis(chlormethyl)amine waren dagegen bislang unbekannt. Tris(chlormethyl)amin wurde vor kurzem erstmals von Moeller und Westlake⁵⁾ beschrieben. Im Rahmen von Untersuchungen über das Verhalten von Phosphorpentachlorid gegenüber Aminen gelang uns nun die Synthese von Bis(chlormethyl)methylamin sowie eine einfache Darstellung von Tris(chlormethyl)amin. Die Umsetzung der beiden Verbindungen mit verschiedenen Reagenzien führte zu weiteren, bislang nicht beschriebenen Stoffen.

Bildung von Tris(chlormethyl)amin

Hexamethylenetetramin und Phosphorpentachlorid reagieren in einem inerten Lösungsmittel wie Benzol oder Methylenchlorid in der Siedehitze oder auch ohne Vermittlung eines Reaktionsmediums bei ca. 100° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff nach Gl. (1):



1) H. Böhme, E. Mundlos und O.-E. Herboth, Chem. Ber. **90**, 2003 (1957).

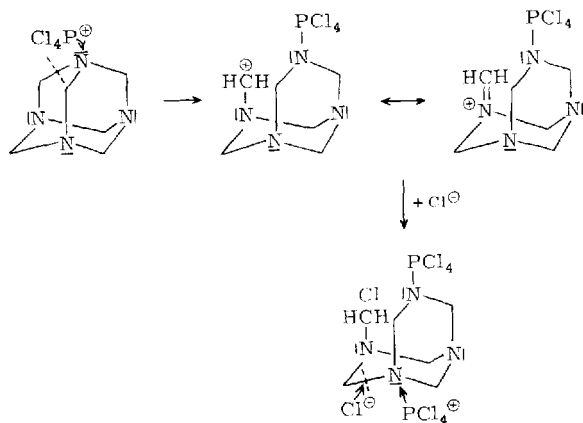
2) H. Böhme und K. Hartke, Chem. Ber. **93**, 1305 (1960).

3) H. Böhme und M. Hilp, Chem. Ber. **103**, 104 (1970).

4) H. Böhme und M. Haake, Chem. Ber. **100**, 3609 (1967).

5) T. Moeller und A. H. Westlake, J. Inorg. nuclear Chem. **29**, 957 (1967).

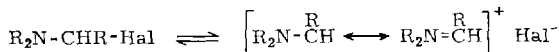
Der Bildung von **1** liegt ein ähnlicher Reaktionsmechanismus zugrunde wie er von Tada⁶⁾ für die Zersetzung von Hexamethylentetramin durch Säuren angenommen wird.



Der erste Reaktionsschritt ist der elektrophile Angriff eines PCl₄⁺-Ions oder eines Phosphorpentachlorid-Moleküls⁷⁾ auf ein Stickstoffatom des Hexamethylentetramins, der zur Spaltung einer C—N-Bindung führt. Die positive Ladung des Carboniumzentrums wird unter Ausbildung einer Chlormethylgruppe durch das Chloridion kompensiert. Der Angriff eines zweiten PCl₄⁺-Ions (oder PCl₅-Moleküls) erfolgt nun an einem der beiden Stickstoffatome, deren nucleophile Eigenschaften bislang weitgehend unverändert geblieben sind, während der nucleophile Charakter des dritten Stickstoffatoms durch die Chlormethylgruppe geschwächt und offenbar in solchem Maße verringert worden ist, daß es gegenüber PCl₅ inert ist. Die Spaltung der C—N-Bindung erfolgt, wie es auf Grund der Ladungsverhältnisse zu erwarten ist, an der im Schema durch eine gestrichelte Linie markierten Stelle und führt zur Bildung der zweiten Chlormethylgruppe am gleichen Stickstoffatom, das schon die zuerst gebildete trägt. Ganz Entsprechendes gilt für den Angriff eines weiteren PCl₄⁺-Ions. Auf diese Weise entsteht bei der Einwirkung von drei mol PCl₅ auf 1 mol Hexamethylentetramin nach Gl. (1) in quantitativer Ausbeute N(CH₂Cl)₃.

1 wurde erstmals 1967 von Moeller und Westlake durch Umsetzung von Aminomethansulfonsäure oder dem Natriumsalz der Nitrilotrimethansulfonsäure mit PCl₅ erhalten⁵⁾. Im ersten Fall ist die Ausbeute sehr gering, im zweiten Fall beträgt sie 23%.

α-Halogenierte Dialkylamine liegen nach Böhme et al.^{1,3,4)} im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Carbimoniumsalz vor:



Mit Silberperchlorat entstehen dementsprechend aus Dialkyl(chlormethyl)aminen die entsprechenden Dialkyl(methylen)imoniumperchlorate. Methylenimoniumsalze werden heute u. a. als Zwischenprodukte der Mannich-Reaktion angenommen und können seit kurzem auch durch Abspaltung eines Hydridions aus tertiären Aminen, die mindestens eine Methylgruppe am Stickstoff enthalten, hergestellt werden⁸⁾.

⁶⁾ H. Tada, J. Amer. chem. Soc. **82**, 255 (1960).

⁷⁾ Vgl. zu dieser Frage W. Lehr und M. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 43 (1968); A. Schmidpeter und K. Düll, Chem. Ber. **100**, 1116 (1967).

⁸⁾ H. Volz und H. H. Kiltz, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1917.

Im Gegensatz dazu liegt **1** nach Aussage des IR-, Raman- und NMR-Spektrums sowohl im festen Zustand wie auch in Lösung (in DCCl_3 und CCl_4) molekular mit äquivalenten Chlormethylgruppen vor. Ein Vergleich der in Tab. 1 aufgeführten IR- und Raman-Daten zeigt, daß kein Alternativverbot auftritt und also das Molekül pyramidal gebaut ist.

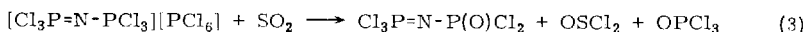
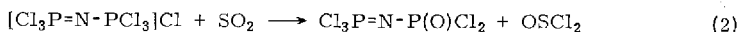
Tab. 1. IR- und Raman-Spektrum von $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (**1**)

IR (Frequenz in cm^{-1})	Raman (Frequenz in cm^{-1})
2980 sst	1480 sst
1450 st	1442 st
1370 m	1391 st
1310 sst	1300 st
1280 st	1278 st
1220 sst	1150 st
1147 st	962 sst
954 m	662 m
686 st	591 m, br
652 m, br	470 st
	450 st
	265 ssst

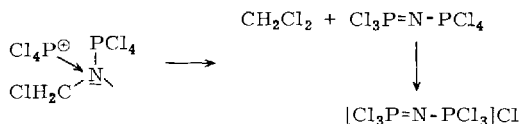
Im ^1H -NMR-Spektrum (in CCl_4) tritt ein Singulett entsprechend einer chemischen Verschiebung von 5.1 ppm auf.

1 ist sehr hydrolyseempfindlich. Endprodukte der Reaktion mit Wasser sind Formaldehyd, Ammoniumchlorid und HCl .

Das hypothetische Reaktionsprodukt **2** konnte bislang nicht isoliert werden. Läßt man überschüssiges PCl_5 bei höheren Temperaturen auf Hexamethylentetramin einwirken und leitet nach Beendigung der Umsetzung Schwefeldioxid in das Reaktionsgemisch ein, so enthält es neben **1** $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, OSCl_2 und CH_2Cl_2 . $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ist das Reaktionsprodukt von $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl}$ oder $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ und SO_2 ^{9, 10}:



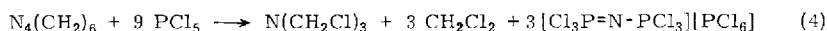
$[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl}$ bzw. das entsprechende Hexachlorophosphat und CH_2Cl_2 sind offensichtlich das Ergebnis des weiteren, wenn auch erst bei höheren Temperaturen erfolgenden Angriffs von PCl_4^+ auf Gruppierungen wie



⁹⁾ M. Becke-Goehring und E. Fluck, Angew. Chem. **74**, 382 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 281 (1962).

¹⁰⁾ M. Becke-Goehring und W. Lehr, Chem. Ber. **94**, 1591 (1961).

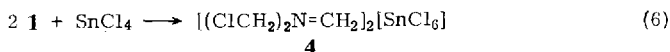
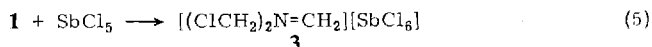
der mit der Abspaltung von CH_2Cl_2 und der Reorganisation des verbleibenden Moleküls $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_4$ in $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl}$ endet. Letzteres bildet in Gegenwart von PCl_5 das Hexachlorophosphat. Allerdings kann die Reaktion zwischen PCl_5 und Hexamethylen-



tetramin nicht so gelenkt werden, daß sie vollständig nach Gl. (4) abläuft, da bei höheren Temperaturen PCl_5 chlorierend auf CH_2Cl_2 wirkt und neben CCl_4 Phosphortrichlorid und Chlorwasserstoff gebildet werden.

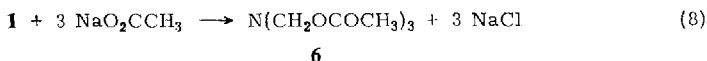
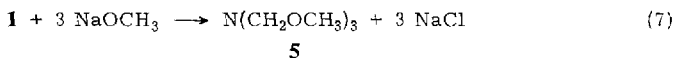
Umsetzungen von $\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ (1)

1. Mit SbCl_5 in Methylenchlorid im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt, bildet **1** farbloses, kristallines, sehr hydrolyseempfindliches *N,N*-Bis(chlormethyl)methylenimonium-hexachloroantimonat (**3**):



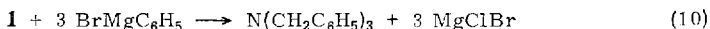
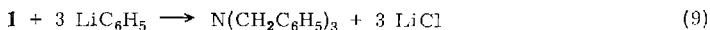
In analoger Weise bildet **1** mit SnCl_4 farblose Kristalle von *N,N*-Bis(chlormethyl)methylenimonium-hexachlorostannat (**4**).

2. Aus dem Produkt der Reaktion von **1** mit der dreifach molaren Menge NaOCH_3 in absolutem Methanol oder besser in Methylenchlorid kann mit einer Ausbeute von 40 bzw. 75–80% das bislang unbekannte Tris(methoxymethyl)amin (**5**) als farblose Flüssigkeit isoliert werden:



3. **1** setzt sich in Benzol mit 3 mol wasserfreiem Natriumacetat zu dem bislang nicht beschriebenen, farblosen, flüssigen Tris(acetoxymethyl)amin (**6**) um (Ausb. 41%).

4. Mit Phenyllithium reagiert **1** in Benzol unter Bildung von Tribenzylamin (Ausb. 36%):

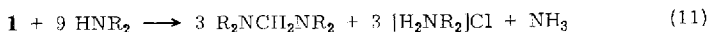


Bei der Reaktion von **1** mit Phenylmagnesiumbromid im Molverhältnis 1 : 3 in ätherischem Medium entsteht ebenfalls Tribenzylamin, das in 58proz. Ausbeute isoliert werden konnte.

Analog wurde durch Umsetzung von **1** mit Butylmagnesiumbromid Tripentylamin in 53proz. Ausbeute erhalten.

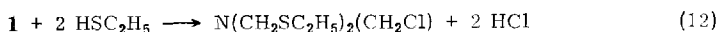
5. *Sekundäre Amine* reagieren in Dichlormethan oder anderen inerten organischen Lösungsmitteln mit **1** im Molverhältnis 6 : 1 unter Bildung von Diaminomethanen.

Die Reaktion verläuft offenbar stufenweise. Dem Ersatz des Halogens durch die Aminogruppe folgt in einer Umaminierungsreaktion die Bildung des Diaminomethans:



Die Umsetzung von **1** mit Diäthylamin lieferte in 45proz. Ausbeute Bis(diäthylamino)methan, die Umsetzung mit Di-n-propylamin zu 20% Bis(di-n-propylamino)methan.

6. Auch im Überschuß angewendetes Äthanthiol vermag in **1** nur zwei Chloratome zu substituieren. Nach Gl. (12) wird nahezu quantitativ Bis(äthylthiomethyl)(chlormethyl)amin (**7**) in farblosen, glänzenden Blättchen gebildet:

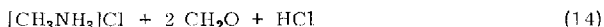
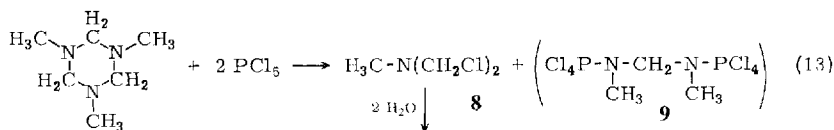


7

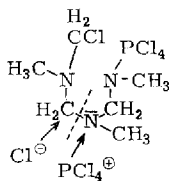
Im IR-Spektrum von **7** tritt die von der C=N-Doppelbindung verursachte Absorptionsbande bei 1565 cm^{-1} auf.

Bildung von Bis(chlormethyl)methylamin (**8**)

Nach dem gleichen Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von **1** führt, d.h. elektrophiler Angriff eines PCl_4^+ -Ions oder PCl_5 -Moleküls auf ein Stickstoffatom und nachfolgende Spaltung einer C—N-Bindung, wird bei der Einwirkung von PCl_5 auf das aus Formaldehyd und Methylamin leicht zugängliche 1,3,5-Trimethylhexahydro-s-triazin¹¹⁻¹³) Bis(chlormethyl)methylamin (**8**) gebildet:



Auch in diesem Fall erfolgt also der Angriff des zweiten PCl_4^+ -Ions bzw. PCl_5 -Moleküls an dem Stickstoffatom des primären Zwischenprodukts, dessen Lewis-Basencharakter am stärksten ist. Die Ladungsverhältnisse bewirken, daß die Spaltung der C—N-Bindung in der Weise eintritt, daß am gleichen Stickstoffatom, das die zuerst gebildete Chlormethylgruppe trägt, auch die zweite ausgebildet wird:



¹¹⁾ J. Graymore, J. chem. Soc. [London] **125**, 2883 (1925).

¹²⁾ L. Kohavec, Z. phys. Chem. **B 43**, 364 (1939).

¹³⁾ E. M. Smolin und L. Rapport in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, S. 477, Interscience Publ., New York 1959.

Tab. 2. IR-Spektrum von $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**8**)

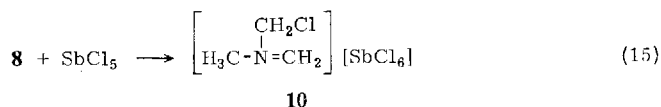
1470	1440	1420	1360	1275	1255	1170	1150	1110	1075
sst	m	m	ssst	sst	sst	m	ss	m	sst
1010	965	930	845	790	740	605	540	415	
ss	st	s	st	ss	s	ssst, br	sst, br	sst	

Die vollständige Hydrolyse von **8** führt nach Gl. (14) zu Methylammoniumchlorid, Formaldehyd und HCl.

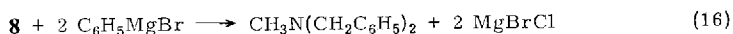
Die postulierte Verbindung **9** konnte nicht isoliert werden. Es ist zu erwarten, daß sie in Anwesenheit von überschüssigem PCl_5 als $[\text{Cl}_3\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{PCl}_3]-[\text{PCl}_6]_2$ vorliegt.

Umsetzungen von $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (**8**)

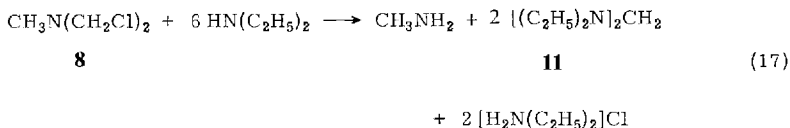
1. Mit SbCl_5 reagiert **8** im Molverhältnis 1 : 1 zu (Chlormethyl)(methyl)methylen-imonium-hexachloroantimonat (**10**):



2. Mit *Phenylmagnesiumbromid* bildet **8** in ätherischem Medium (Dibenzyl)-methyamin:



3. Mit *sekundären Aminen* erfolgt zunächst vermutlich wie im Falle der analogen Reaktion von **1** mit sekundären Aminen Substitution der Chloratome durch Dialkylaminogruppen. Ein Zwischenprodukt konnte jedoch nicht isoliert werden. Endprodukt ist mit weiterem Amin gebildetes Bis(dialkylamino)methan, zum Beispiel bei der Umsetzung mit Diäthylamin **11**.



Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät T 60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, Californien, die Infrarot-Spektren mit dem Spektrometer Modell 457 der Firma Perkin-Elmer u. Co., GmbH, Bodenseewerk Überlingen, aufgenommen.

Darstellung und Reaktionen von **1**

Tris(chlormethyl)amin (**1**)^{14, 15}: Ein inniges Gemisch aus 14 g (0.10 mol) feinst zermahlenem Hexamethylentetramin und 60 g (0.30 mol) PCl_5 wird in einem 250-ml-Rundkolben mit aufgesetztem Trockenrohr auf 80–100° erhitzt. Nachdem die stark exotherm und unter HCl-Entwicklung verlaufende Reaktion eingesetzt hat, wird die Wärmezufuhr unterbrochen.

¹⁴) E. Fluck und P. Meiser, Angew. Chem. **83**, 721 (1971).

¹⁵) E. Fluck und P. Meiser, Chemiker-Ztg. **95**, 922 (1971).

Das Reaktionsprodukt verflüssigt sich und erstarrt schließlich. Aus dem zermahlenen Reaktionsprodukt läßt sich durch Sublimation im Ölpumpenvakuum rohes **1** isolieren. Ausb. 15.7 g (96%). Nach nochmaliger Sublimation oder Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 farblose Kristalle, Schmp. 93° ; $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ 5.1.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}$ (162.5) Ber. C 22.18 H 3.72 Cl 65.47 N 8.62
Gef. C 22.10 H 3.76 Cl 65.3 N 8.60
Mol.-Masse 156 (kryoskop. in Benzol)

N,N-Bis(chlormethyl)methylenimonium-hexachloroantimonat (**3**): Zur Lösung von 3.2 g (0.02 mol) **1** in CH_2Cl_2 wird unter Rühren eine Lösung von 2.6 ml (0.02 mol) SbCl_5 in CH_2Cl_2 getropft. **3** fällt aus und wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit absol. CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. quantitativ. Schmp. 114° (Zers.).

$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N]SbCl}_6$ (461.5) Ber. C 7.81 H 1.31 Cl 61.46 N 3.04 Sb 26.38
Gef. C 8.00 H 1.90 Cl 62.0 N 3.10 Sb 25.4

N,N-Bis(chlormethyl)methylenimonium-hexachlorostannat (**4**): Zur Lösung von 8.0 g (0.05 mol) **1** in CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 6.5 g (0.025 mol) SnCl_4 in CH_2Cl_2 getropft. Der farblose, feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. quantitativ. Schmp. 125° (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{]SnCl}_6$ (585.4) Ber. C 12.31 H 2.07 Cl 60.56 N 4.79 Sn 20.28
Gef. C 13.2 H 2.8 Cl 59.3 N 5.1 Sn 21.0

Tris(methoxymethyl)amin (**5**): Zu einer Suspension von 5.4 g (0.1 mol) Natriummethylat in 50 ml absol. CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 5.5 g (0.034 mol) **1** in CH_2Cl_2 während 2 h bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wird 4 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. NaCl wird abgesaugt, CH_2Cl_2 abdestilliert. **5** wird i. Vak. fraktioniert destilliert (Sdp. $81^\circ/29$ Torr). Ausb. 4.0 g (79%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.25 (CH_3); 4.35 (CH_2).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (149.2) Ber. C 48.31 H 10.13 N 9.39 Gef. C 48.33 H 10.36 N 8.97

Tris(acetoxymethyl)amin (**6**): Zu einer Suspension von 6.5 g (0.075 mol) Natriumacetat in einigen ml Benzol tropft man unter Rühren eine Lösung von 4.0 g (0.025 mol) **1** in 50 ml Benzol und erhitzt 4 h unter Rühren und Rückfluß zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und das Filtrat fraktioniert destilliert. Nach zweimaliger Destillation (Sdp. 100 bis $110^\circ/5$ Torr) erstarrt **6**. Ausb. 2.4 g (41%). Schmp. 57° . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.0 (CH_3); 5.05 (CH_2).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_6$ (233.2) Ber. C 46.35 H 6.48 N 6.01
Gef. C 45.58 H 6.56 N 6.4 Mol.-Masse 216 (osmometr. in Dioxan)

Reaktion von 1 mit Phenyllithium: Zu einer Lösung von 5.0 g (0.06 mol) Phenyllithium in 20 ml Benzol werden unter Rühren und Luftausschluß 1.6 g (0.01 mol) **1** in 30 ml Benzol getropft. Das Reaktionsgemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Eis gegossen. Die benzolische Phase wird abgetrennt, die wäßr. Phase mehrmals mit wenig Benzol extrahiert. Die vereinigten benzolischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols bleibt Tribenzylamin zurück, das aus Methanol umkristallisiert wird. Schmp. 89.5° , Ausb. 1.1 g (36%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ (287.4) Ber. C 87.76 H 7.37 N 4.87 Gef. C 87.62 H 7.45 N 4.95

Reaktion von 1 mit Phenylmagnesiumbromid: Zu 40.3 g einer 45proz. äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid (0.1 mol), die noch mit 50 ml Äther versetzt worden ist, wird unter Rühren innerhalb von 2 h bei 20° eine Lösung von 4.0 g (0.025 mol) **1** in 100 ml Äther getropft. Man erhitzt 3 h unter Rückfluß, gießt dann auf Eis, trennt die äther. Phase ab und

vereinigt mit mehreren Auszügen der wäßr. Phase mit jeweils wenig Äther. Nach Trocknen über CaCl_2 wird Äther abdestilliert und das zurückbleibende rohe Tribenzylamin aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 93° , Ausb. 5.0 g (70%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$ (287.4) Ber. C 87.76 H 7.37 N 4.87 Gef. C 87.60 H 7.43 N 5.20

Reaktion von 1 mit Butylmagnesiumbromid: 24 g (0.15 mol) Butylmagnesiumbromid in 50 ml Äther werden unter Rühren mit einer Lösung von 8.0 g (0.05 mol) **1** in 100 ml Äther versetzt. Es wird 2 h zum Sieden erhitzt, anschließend auf Eis gegossen, die äther. Phase abgetrennt und mit mehreren äther. Extrakten der wäßr. Schicht vereinigt. Die fraktionierte Destillation i. Wasserstrahlvak. ergibt 5.9 g (53%) Tripentylamin, Sdp. $128-133^\circ/14$ Torr (interpol. $235-245^\circ$).

Bis(diäthylamino)methan: Zur Lösung von 22.0 g (0.3 mol) Diäthylamin in Benzol wird unter Rühren eine Lösung von 8.0 g (0.05 mol) **1** in 100 ml Benzol getropft. Danach wird einige min zum Sieden erhitzt. Gebildetes Diäthylammoniumchlorid wird abfiltriert, das Filtrat fraktioniert destilliert, Sdp. $100^\circ/100$ Torr, Sdp. (interpol.) 170° (Lit.^{16,17}): $163-167^\circ$. Ausb. 4.0 g (45%). Die Ausb. kann auf 69% gesteigert werden, wenn Diäthylamin im Überschuß (Molverh. 9:1) angewendet wird. $^1\text{H-NMR}$ (in Subst.): δ t 0.8; qu 2.4; s 2.8.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2$ (158.3) Ber. C 68.29 H 14.01 N 17.70 Gef. C 68.39 H 13.65 N 17.66

Bis(dipropylamino)methan: Zur Lösung von 50.0 g (0.5 mol) Dipropylamin in 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren eine Lösung von 11.5 g (0.075 mol) **1** in 100 ml CH_2Cl_2 getropft. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Bis(dipropylamino)methan geht bei $72^\circ/3$ Torr über. Ausb. 9.8 g (20%), Sdp. (interpol.) 198° . $^1\text{H-NMR}$ (in Subst.): δ t 0.8; m 1.4; t 2.4; s 3.0.

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (214.4) Ber. C 72.83 H 14.10 N 13.07 Gef. C 72.66 H 14.21 N 13.43

Bis(äthylthiomethyl)(chlormethyl)amin (7): Zu 180 ml Äthanthiol werden portionsweise unter Rühren 4.0 g (0.025 mol) **1** gegeben. Unter Chlorwasserstoffentwicklung tritt sofort lebhaft Reaktion ein. **7** scheidet sich in farblosen Blättchen ab. Die Reaktionslösung wird i. Vak. auf die Hälfte ihres Vol. eingengt, **7** unter Feuchtigkeitsausschluß auf einer Glasfritte gesammelt, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.5 g (nahezu quantit.). Schmp. 142° .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ClNS}_2$ (213.8) Ber. C 39.33 H 7.54 Cl 16.58 N 6.55 S 30.00

Gef. C 39.58 H 7.46 Cl 17.15 N 6.68 S 30.92

Darstellung und Reaktionen von 8

Bis(chlormethyl)methylamin (8)¹⁵: In einem Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler (mit aufgesetztem P_2O_{10} /Glaswolle-Trockenrohr) und Tropftrichter werden 100 ml CH_2Cl_2 und 41.6 g (0.10 mol) PCl_5 unter Rühren auf 60° erhitzt. Anschließend werden 6.5 g (0.05 mol) wasserfreies (!) 1,3,5-Trimethylhexahydro-s-triazin^{11,12} in 20 ml CH_2Cl_2 zuge tropft. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch 4–6 h im Sieden gehalten. Danach wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Aus dem zurückbleihenden Kristallbrei läßt sich durch Sublimation bei 30 Torr und 80° **8** isolieren, das durch nochmalige Sublimation gereinigt werden kann. Ausb. 5.6 g (87%). Farblose Kristalle. Schmp. 41° . $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 2.7 und 5.1 (Intensitätsverh. 3:4).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}$ (128.0) Ber. C 28.15 H 5.51 Cl 55.40 N 10.94

Gef. C 27.34 H 5.62 Cl 56.81 N 9.80

¹⁶) Wm. C. Hunt und E. C. Wagner, J. org. Chemistry **16**, 1792 (1951).

¹⁷) R. Damiens, Ann. Chimie **6**, 835 (1951), C. A. **47**, 2695f (1953).

(*Chlormethyl*)(*methyl*)methylenimonium-hexachloroantimonat (**10**): Zu einer Lösung von 4.3 g (0.033 mol) **8** in 50 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 6.6 g (0.033 mol) SbCl_5 in 30 ml CH_2Cl_2 langsam zutropft. Der sich bildende Niederschlag von **10** wird auf einer Glasfritte gesammelt, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. nahezu quantitativ.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{ClN]SbCl}_6$ (427.0) Ber. C 8.44 H 1.65 Cl 58.12 N 3.28

Gef. C 8.36 H 1.70 Cl 57.90 N 3.37

Reaktion von 8 mit Phenylmagnesiumbromid: Unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Rühren wird zu einer Lösung von 10.0 g Phenylmagnesiumbromid in 100 ml Äther eine Lösung von 2.5 g (0.019 mol) **8** in 80 ml Äther getropft. Nachdem das Reaktionsgemisch 2 h am Sieden gehalten wurde, wird es auf Eis gegossen. Die ätherische Phase wird abgetrennt, mit mehreren Auszügen der wäßrigen Phase mit jeweils wenig Äther vereinigt und über CaCl_2 getrocknet. Die fraktionierte Destillation ergibt 2.1 g (52%) Methyldibenzylamin. Sdp. $130^\circ/30$ Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$ (211.3) Ber. C 85.26 H 8.11 N 6.63 Gef. C 84.47 H 8.56 N 6.50

Bis(diäthylamino)methan (**11**): Zu einer Lösung von 14.7 g (0.2 mol) Diäthylamin in 100 ml CH_2Cl_2 tropft man langsam unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 6.3 g (0.05 mol) **8** in 80 ml Methylenchlorid zu. Die Reaktion setzt sofort ein. Es fällt Diäthylammoniumchlorid aus, das nach kurzem Erwärmen der Reaktionslösung auf 40° abfiltriert wird. Das Filtrat wird fraktioniert destilliert. Nachdem CH_2Cl_2 abdestilliert ist, geht bei 80° (30 mm Hg) **11** über. Sdp. (interpol.) 170° ; Lit.^{16,17)} $163-167^\circ$.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_2$ (158.3) Ber. C 68.29 H 14.01 N 17.70 Gef. C 68.02 H 13.90 N 18.05

[332/72]
