

N,N'-Dialkyl-, N,N,N',N'-Tetraalkyl- und N,N'-Diaryl-terephthalsäurediamide

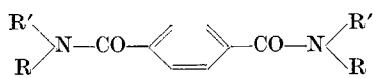
Von HELMUT ZINNER, GEORG SYCH und WERNER LUDWIG

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Aus Terephthaloylchlorid und prim. oder sek. aliphatischen Aminen werden in Äther bei Gegenwart von Triäthylamin N,N'-Dialkyl- bzw. N,N,N',N'-Tetraalkyl-terephthalsäurediamide dargestellt. Analog erhält man aus Arylaminen N,N'-Diaryl-terephthalsäurediamide. Von diesen Verbindungen wird die Stabilität bei höheren Temperaturen untersucht.

Das Terephthalsäurediamid ist seit langer Zeit bekannt¹⁾), N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamide (I) wurden aber erst kürzlich in einem Patent²⁾ ohne Angabe von Schmelzpunkten erwähnt. Die Diamide I lassen sich gut in Äther aus Terephthaloylchlorid und Alkylaminen bei Gegenwart von Triäthylamin darstellen³⁾. An Stelle von Triäthylamin kann man auch einen Überschuß von Alkylamin als säurebindendes Mittel einsetzen. Nach beendeter Reaktion filtriert man die in Äther schwer löslichen N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamide zusammen mit dem als Nebenprodukt ausfallenden Triäthylammoniumchlorid bzw. Alkylammoniumchlorid ab und entfernt letztere durch Auswaschen mit Wasser. Nach einmaligem Umkristallisieren gewinnt man die Amide I mit Ausbeuten von 65—73% der Theorie als reine Verbindungen in Form von Nadeln oder Prismen. Einzelne Vertreter zeigt Tab. 2.



I: R = H, R' = Alkyl
II: R = R' = Alkyl
III: R = H, R' = Aryl

Die N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamide sind in den üblichen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit steigender Anzahl der C-Atome in der

¹⁾ W. DE LA RUE u. H. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **121**, 90 (1862).

²⁾ H. W. BRADLEY u. M. F. FULLER, Amer. Pat. 2754326; Chem. Abstr. **51**, 2040 (1957).

³⁾ Die Bildung von I aus Terephthalsäuredimethylester und Alkylaminen verläuft erst bei hohen Temperaturen mit annehmbarer Geschwindigkeit.

N-Substitutionsketten nehmen die Löslichkeiten bei den angeführten Vertretern zu. Die Schmelzpunkte der Diamide I nehmen innerhalb

der homologen Reihe mit wachsender Anzahl (z) der C-Atome ab. Es ist bemerkenswert, daß sowohl in der Reihe der N,N'-Di-n-alkyl-terephthalsäurediamide (Alkyl = Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl-) als auch in der Reihe der N,N'-Diisoalkyl-terephthalsäurediamide (Isoalkyl = Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Isohexyl-) die Schmelzpunkte der einzelnen Verbindungen auf einer Kurve liegen (siehe Abb. 1).

Abb. 1. Abhängigkeit der Schmelzpunkte der N,N'-Di-alkyl-terephthalsäurediamide von der Anzahl (z) der C-Atome in der N-Substitutionskette

$$\frac{1}{T_f} = a + \frac{b}{z}, \quad T_f = \text{absolute Schmelztemperatur}$$

z = Zahl der C-Atome

a und b = Konstanten.

Die VAN DER WYKSche Regel ist in letzter Zeit auf Oligoester der Terephthalsäure⁵⁾ und auf Oligamide des Poly- ε -aminocapronsäuretyps⁶⁾ übertragen worden. Wir untersuchten die Anwendbarkeit der VAN DER

WYKSchen Regel auf die Schmelzpunkte der N,N'-Di-n-alkyl-terephthalsäurediamide. Als Konstanten berechneten wir für $a = 2,189 \cdot 10^{-3}$ für $b = -7,12 \cdot 10^{-4}$. Danach würde sich ergeben

$$\frac{1}{T_f} = 2,189 \cdot 10^{-3} - \frac{7,12 \cdot 10^{-4}}{z}$$

wobei z die Anzahl der C-Atome im Alkylrest R ist. Die Tab. 1 enthält die nach dieser Formel berechneten neben den experimentell gefundenen Schmelzpunkten. Beide stimmen für die Diamide I mit z = 3,4,5 recht

⁴⁾ K. H. MEYER u. A. VAN DER WYK, Helv. chim. Acta **20**, 1313 (1937).

⁵⁾ H. ZAHN u. R. KRZIKALLA, Makromolekulare Chem. **23**, 31 (1957).

⁶⁾ H. ZAHN u. D. HILDEBRAND, Chem. Ber. **90**, 322 (1957).

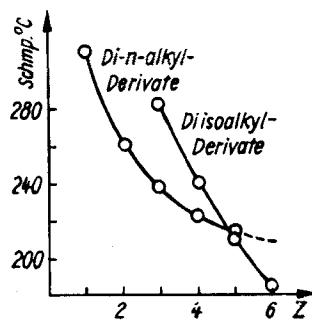


Tabelle 1

Berechnete und gefundene Schmelzpunkte der N,N'-Di-n-alkyl-terephthalsäurediamide (I)

z	Schmp. °C ber.	Schmp. °C gef.	Abweichung °C
1	404,0	310—312	+ 92,0
2	272,6	260—261	+ 11,6
3	239,2	239—240	— 0,8
4	224,3	223—224	+ 0,3
5	215,5	215—216	— 0,5

gut überein. Die große Abweichung bei den Verbindungen mit $z = 1$ und 2 beruht wahrscheinlich darauf, daß die Terephthalsäurediamid-Gruppierung gegenüber den kleinen Alkylresten noch einen dominierenden Einfluß hat, was bei den Verbindungen mit langen Alkylresten nicht mehr der Fall ist.

Für Reaktionen bei hohen Temperaturen interessierten uns die Zersetzungstemperaturen der N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamide. In Tab. 2 sind die Temperaturen angegeben, wo die Zersetzung beginnt (Gelbfärbung der Präparate), und die Temperaturen, wo sich die Verbindungen rasch unter Braunfärbung zersetzen.

Vom Typ der N,N,N',N'-Tetraalkyl-terephthalsäurediamide (II) sind bisher nur die Tetramethyl-⁷) und die Tetraäthyl-Verbindung^{7,8)} bekannt. Die Amide II lassen sich aus Terephthaloylchlorid und Dialkylaminen in Äther bei Gegenwart von Triäthylamin darstellen. Die gebildeten Tetraalkyl-terephthalsäurediamide (II) sind zum größten Teil in Äther löslich. Man destilliert daher zunächst den Äther ab, löst aus dem Rückstand das Triäthylammoniumchlorid mit Wasser heraus und kristallisiert die zurückbleibenden Amide II um. Diese schmelzen allgemein tiefer als die entsprechenden N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamide (I). Das ist erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Amide I Peptid-Gruppierungen ($-\text{CO}-\text{NH}-$) besitzen und zur H-Brückenbildung befähigt sind, was bei den Amiden II wegen der vollständigen Substitution an den N-Atomen nicht möglich ist. Bei den Amiden vom Typ II ist auch ein sehr starker Abfall der Schmelzpunkte mit wachsender Anzahl von C-Atomen im Alkylrest festzustellen, was aus Tab. 3 zu ersehen ist. Hier sind auch die Zersetzungspunkte angegeben.

Tabelle 2
Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen von N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamiden

N,N'-....-terephthalsäurediamid	Schmp. °C	Gelbfärbung bei °C	Braunfärbung bei °C
-Dimethyl-	310—312	315	340
-Diäthyl-	260—261	265	295
-Di-n-propyl-	239—240	295	315
-Di-n-butyl-	223—224	275	290
-Di-n-amyl-	215—216	300	320
-Diisopropyl-	283—284	285	320
-Diisobutyl-	240—241	295	310
-Diiisoamyl-	211—212	275	315
-Diiisoheptyl-	184—185	260	290
-Diallyl-	210—213	215	250

⁷⁾ H. B. KOSTENBAUDER u. T. HIGUCHI, Chem. Zbl. **1959**, 1067.

⁸⁾ M. N. MAXIM, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **184**, 689 (1927); Chem. Abstr. **21**, 1980 (1927).

Aus der Reihe der N,N'-Diaryl-terephthalsäurediamide (III) sind schon viele Verbindungen bekannt, N,N'-Diphenyl-⁹⁾ und N,N'-Di- α -naphthyl-terephthalsäurediamid⁹⁾ sowie zahlreiche im Phenylrest

substituierte N,N'-Diphenyl-terephthalsäurediamide¹⁰⁻¹²⁾. Wir stellten die N,N'-Diaryl-terephthalsäurediamide in Analogie zu den Diamiden I und II aus Terephthaloylchlorid und Arylaminen im Äther bei Gegenwart von Triäthylamin dar. Die erzielten Ausbeuten sind recht unterschiedlich, sie liegen

bei den einzelnen Vertretern zwischen 30 und 76% der Theorie. Die Ausbeuten scheinen von der Basizität der eingesetzten Arylamine ab-

Tabelle 3
Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen von
N,N,N',N'-Tetraalkyl-terephthalsäurediamiden

N,N,N',N'- -terephthal- säurediamid	Schmp. °C	Gelb- färbung bei °C	Braun- färbung bei °C
-Tetraäthyl-	128—130	290	310
-Tetra-n-propyl-	100—102	305	325
-Tetra-n-butyl-	77—79	275	310
-Tetraisopropyl-	270—272	305	330
-Tetraisobutyl-	126—128	300	350
-Tetraisoamyl-	69—71	280	345
-Tetrabenzyl-	173—174	295	350

Tabelle 4

Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen von
N,N'-Diaryl-terephthalsäurediamiden

N,N'- -terephthalsäure- diamid	Schmp. °C	begin- nende Gelb- färbung bei °C	begin- nende Braun- färbung bei °C
-Diphenyl-	338—340	340	341
-Bis-(2-methyl-phenyl)-	297—298	300	340
-Bis-(3-methyl-phenyl)-	275—276	276	310
-Bis-(4-methyl-phenyl)-	343—345	340	343—345
-Bis-(2-methoxy-phenyl)-	245—246	270	320
-Bis-(2-chlor-phenyl)-	266—268	305	345
-Bis-(4-chlor-phenyl)-	352—353	—	352—353
-Bis-(3-nitro-phenyl)-	—	—	315
-Bis-(4-nitro-phenyl)-	353—355	—	353—355

⁹⁾ K. W. ROSEN MUND u. F. ZETZSCHE, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2892 (1921).

¹⁰⁾ A. PIUTTI, Gazz. chim. ital. **40**, I, 566 (1910).

¹¹⁾ M. S. KOTNIS, B. SANJIVA RAO u. P. C. GUHA, J. Indian chem. Soc. **11**, 579 (1934); Chem. Abstr. **29**, 765 (1935).

¹²⁾ K. RAST, Chemie-Ing.-Techn. **29**, 278 (1957).

hängig zu sein. Bei der Umsetzung der schwach basischen Nitraniline und Chloraniline sind die Ausbeuten gering. Das sehr schwach basische o-Nitranilin setzt sich überhaupt nicht mit Terephthaloylchlorid um.

Die N,N'-Diaryl-terephthalsäurediamide sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Man kristallisiert sie am besten aus wasserhaltigem Dimethylformamid um. Das Wasser dient dazu, geringe Mengen von Triäthylammoniumchlorid, mit dem das Rohprodukt verunreinigt ist, in Lösung zu halten. Die Diamide III besitzen allgemein hohe Schmelz- und Zersetzungspunkte (siehe Tab. 4). Das N,N'-Bis-(3-nitro-phenyl)-terephthalsäurediamid hat keinen Schmelzpunkt, es zersetzt sich oberhalb 315° unter Verkohlung. Für das N,N'-Bis-(4-nitro-phenyl)-terephthalsäurediamid wird in der Literatur¹¹⁾ ein Schmelzpunkt von 295° angegeben, der von uns gefundene liegt wesentlich höher (siehe Tab. 4).

Beschreibung der Versuche

Darstellung der N,N'-Dialkyl-terephthalsäurediamide (I)

Man löst 0,02 Mol des betreffenden Amins in 100 cm³ Äther, fügt 3,5 cm³ Triäthylamin hinzu und läßt unter Röhren und Kühlen bei 0° eine Lösung von 2,03 g (0,01 Mol) Terephthaloylchlorid in 30 cm³ Äther hinzutropfen. Dann röhrt man noch 2 Stunden bei 20°, saugt die festen Bestandteile ab, schlämmt diese in 50 cm³ Wasser auf, läßt über Nacht stehen, saugt das Rohprodukt ab, trocknet und kristallisiert um. Nach dieser Vorschrift werden alle unten aufgeführten Vertreter mit Ausnahme des N,N'-Dimethylterephthalsäurediamids dargestellt. Diese Verbindung kann man durch Einleiten von 0,04 Mol gasförmigem Methylamin in die angegebene ätherische Terephthaloylchloridlösung unter Kühlung und Röhren gewinnen. Wegen der schwierigeren Dosierung des Gases wurde ein Überschuß an Amin angewendet, der im Reaktionsablauf nicht stört. Man arbeitet wie zuvor auf. Die Schmelzpunkte der Verbindungen sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

N,N'-Dimethyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,40 g (73% d. Th.), Prismen aus Wasser.

$C_{10}H_{12}N_2O_2$ (192,2) ber.: C 62,49; H 6,29; N 14,58;
gef.: C 62,40; H 6,26; N 14,87.

N,N'-Diäthyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,54 g (70% d. Th.), Nadeln aus Aceton.

$C_{12}H_{16}N_2O_2$ (220,3) ber.: C 65,42; H 7,32; N 12,71;
gef.: C 65,71; H 7,28; N 13,00.

N,N'-Di-n-propyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,66 g (67% d. Th.), Nadeln aus Aceton.

$C_{14}H_{20}N_2O_2$ (248,3) ber.: C 67,72; H 8,12; N 11,28;
gef.: C 67,99; H 8,36; N 11,37.

N,N'-Diisopropyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,61 g (65% d. Th.), Nadeln aus Methanol/Aceton (1:10).

$C_{14}H_{20}N_2O_2$ (248,3) ber.: C 67,72; H 8,12; N 11,28;
gef.: C 67,49; H 8,36; N 11,38.

N,N'-Di-n-butyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,88 g (68% d. Th.), Nadeln aus Aceton.

$C_{16}H_{24}N_2O_2$ (276,4) ber.: C 69,52; H 8,75; N 10,13;
gef.: C 69,70; H 8,89; N 10,41.

N,N'-Diisobutyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,92 g (70% d. Th.), Nadeln aus Aceton.

$C_{16}H_{24}N_2O_2$ (276,4) ber.: C 69,52; H 8,75; N 10,13;
gef.: C 69,70; H 8,68; N 9,86.

N,N'-Di-n-amyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,05 g (67% d. Th.), Nadeln aus Essigester.

$C_{18}H_{28}N_2O_2$ (304,4) ber.: C 71,02; H 9,27; N 9,21;
gef.: C 71,22; H 9,40; N 9,47.

N,N'-Diisoamyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,13 g (70% d. Th.), Nadeln aus Essigester.

$C_{18}H_{28}N_2O_2$ (304,4) ber.: C 71,02; H 9,27; N 9,21;
gef.: C 71,29; H 9,13; N 9,51.

N,N'-Diisohexyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,25 g (68% d. Th.), Nadeln aus Essigester.

$C_{20}H_{32}N_2O_2$ (332,5) ber.: C 72,24; H 9,71; N 8,43;
gef.: C 72,52; H 9,95; N 8,70.

N,N'-Diallyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,39 g (57% d. Th.), Blättchen aus Chloroform/Äther (10:1).

$C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244,3) ber.: C 68,83; H 6,60; N 11,47;
gef.: C 68,99; H 6,90; N 11,59.

Darstellung der N,N,N',N'-Tetraalkyl-terephthalsäurediamide (II)

Man löst 3,5 cm³ Triäthylamin und 0,02 Mol eines Dialkylamins in 100 cm³ Äther, läßt bei 20° unter Rühren eine Lösung von 2,03 g (0,01 Mol) Terephthaloylchlorid in 30 cm³ Äther zutropfen, röhrt dann noch 3 Stunden, destilliert den Äther in einem Wasserbad ab, verreibt den Rückstand mit 30 cm³ Wasser, saugt das Rohprodukt ab und kristallisiert um. Die Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen der Verbindungen sind in Tab. 3 angegeben.

N,N,N',N'-Tetraäthyl-terephthalsäurediamid⁸⁾: Ausbeute 1,66 g (60% d. Th.), Kristallpulver aus Wasser.

N,N,N',N'-Tetra-n-propyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,58 g (78% d. Th.), Nadeln aus Benzin.

$C_{20}H_{32}N_2O_2$ (332,5) ber.: C 72,24; H 9,71; N 8,43;
gef.: C 72,57; H 9,92; N 8,56.

N,N,N',N'-Tetraisopropyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,02 g (31% d. Th.), Prismen aus Essigester.

$C_{20}H_{32}N_2O_2$ (332,5) ber.: C 72,24; H 9,71; N 8,43;
gef.: C 72,13; H 9,67; N 8,38.

N,N',N'-Tetra-n-butyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,78 g (72% d. Th.), Blättchen aus Benzin.

$C_{24}H_{40}N_2O_2$ (388,6) ber.: C 74,18; H 10,38; N 7,21;
gef.: C 74,34; H 10,64; N 7,43.

N,N,N',N'-Tetraisobutyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,87 g (74% d. Th.), Nadeln aus Benzin.

$C_{24}H_{40}N_2O_2$ (388,6) ber.: C 74,18; H 10,38; N 7,21;
gef.: C 74,13; H 10,35; N 7,44.

N,N,N',N'-Tetraisoamyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,94 g (66% d. Th.), Blättchen aus Benzin.

$C_{28}H_{48}N_2O_2$ (444,7) ber.: C 75,62; H 10,88; N 6,30;
gef.: C 75,60; H 11,20; N 6,46.

N,N,N',N'-Tetrabenzyl-terephthalsäurediamid: Ausbeute 4,36 g (83% d. Th.), Nadeln aus Äthanol.

$C_{36}H_{52}N_2O_2$ (524,6) ber.: C 82,41; H 6,15; N 5,34;
gef.: C 82,17; H 6,02; N 5,41.

N,N'-Terephthaloyl-di-piperidin wird mit 1,70 g (0,02 Mol) Piperidin dargestellt, wie oben angegeben. Ausbeute 2,15 g (71% d. Th.), Prismen aus Essigester, Schmp. 203—205°.

$C_{18}H_{24}N_2O_2$ (300,4) ber.: C 71,96; H 8,05; N 9,33;
gef.: C 71,73; H 8,12; N 9,29.

N,N'-Terephthaloyl-di-morpholin wird mit 1,74 g (0,02 Mol) Morpholin gewonnen. Ausbeute 1,51 g (50% d. Th.), Prismen aus Essigester, Schmp. 228—230°.

$C_{16}H_{20}N_2O_4$ (304,3) ber.: C 63,15; H 6,62; N 9,21;
gef.: C 62,88; H 6,90; N 8,92.

Darstellung der N,N'-Diaryl-terephthalsäuredamide (III)

Die Verbindungen werden mit 0,02 Mol eines Arylamins in 150 cm³ Äther dargestellt, wie oben für die Darstellung von I beschrieben. Die Rohprodukte kristallisiert man aus Dimethylformamid/Wasser (20:1) um. Die Schmelzpunkte der einzelnen Vertreter sind aus Tab. 4 zu entnehmen.

N,N'-Diphenyl-terephthalsäurediamid⁹⁾: Ausbeute 2,30 g (73% d. Th.), Prismen.

N,N'-Bis-(2-methyl-phenyl)-terephthalsäurediamid¹²⁾: Ausbeute 2,20 g (64% d. Th.), Blättchen.

N,N'-Bis-(3-methyl-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,10 g (61% d. Th.), Kristallpulver aus Dimethylformamid/Wasser (10:1).

$C_{22}H_{20}N_2O_2$ (344,4) ber.: C 76,72; H 5,85; N 8,13;
gef.: C 76,42; H 6,11; N 8,33.

N,N'-Bis-(4-methyl-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,62 g (76% d. Th.), Blättchen.

$C_{22}H_{20}N_2O_2$ (344,4) ber.: C 76,72; H 5,85; N 8,13;
gef.: C 76,95; H 6,15; N 8,23.

N,N'-Bis-(2-methoxy-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,35 g (63% d. Th.), Nadeln.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$ (376,4) ber.: C 70,19; H 5,36; N 7,44;
gef.: C 70,37; H 5,67; N 7,53.

N,N'-Bis-(2-chlor-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,35 g (35% d. Th.), Blättchen.

$C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (385,2) ber.: C 62,36; H 3,67; N 7,28;
gef.: C 62,15; H 3,86; N 7,10.

N,N'-Bis-(4-chlor-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,61 g (67% d. Th.), Blättchen.

$C_{20}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (385,2) ber.: C 62,36; H 3,67; N 7,28;
gef.: C 62,55; H 3,98; N 7,40.

N,N'-Bis-(3-nitro-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 2,87 g (60% d. Th.), gelbliche Nadeln.

$C_{20}H_{14}N_4O_6$ (406,3) ber.: C 59,12; H 3,48; N 13,79;
gef.: C 58,95; H 3,64; N 13,80.

N,N'-Bis-(4-nitro-phenyl)-terephthalsäurediamid: Ausbeute 1,23 g (30% d. Th.), gelbe Nadelchen aus Dimethylformamid/Wasser (5:1).

$C_{20}H_{14}N_4O_6$ (406,3) ber.: C 59,12; H 3,48; N 13,79;
gef.: C 59,31; H 3,72; N 13,75.

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Premnitz, VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Oktober 1961.

Verantwortlich
für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B;
Fernruf 27 681 und 27 682. ZLN 5056

Printed in Germany

△ Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 77/62