

Untersuchungen an Oxydationsinhibitoren. I

Kernalkylierte aromatische Amine Herstellung kernalkylierter Aniline

Von M. FEDTKE und M. GERNHARDT¹⁾

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Herstellung einiger kernalkylierter Aniline nach STROH und Mitarbeitern²⁾ wird beschrieben. Dabei wurde festgestellt, daß Isobutylen bevorzugt in p-Stellung eintritt. Es gelang auch, N,N-Dimethylanilin mit Isobutylen in p-Stellung zu alkylieren. Eine Reihe N,N-dimethylierter kernalkylierter Aniline wurde hergestellt.

Alkylierte Phenole sind antioxydativ wirksame Verbindungen. Bestimmte Vertreter dieser Stoffklasse, wie z. B. 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol und 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, werden großtechnisch hergestellt und als sogenannte Oxydationsinhibitoren zur Verhinderung von Autoxydationsprozessen vieler polymerer und monomerer Produkte in steigendem Umfange eingesetzt.

Es sollte überprüft werden, in welcher Weise kernalkylierte aromatische Amine antioxydativ wirksam sind, wobei die Abhängigkeit der Inhibitorwirksamkeit von Struktur, Stellung und Zahl der Substituenten am Kern interessierte. Im folgenden wird die Herstellung dieser Verbindungen zusammenfassend beschrieben.

Während die Kernalkylierung von Phenolen mit Olefinen oder Alkoholen in Gegenwart von Protonensäuren, Aluminosilikaten, sauren Ionenaustauscherharzen, Aluminiumphenolaten u. a. Katalysatoren leicht möglich ist, läßt sich die Kernalkylierung aromatischer Amine nicht mit der gleichen methodischen Vielfalt realisieren.

¹⁾ Teil der Diplomarbeit, Halle 1964.

²⁾ R. STROH, J. EBERSBERGER, H. HABERLAND u. W. HAHN, Angew. Chem. 69, 124 bis 131 (1957).

Zu ihrer präparativen Herstellung bedient man sich hauptsächlich zweier Methoden: Reduktion entsprechend alkylierter Nitrobenzole bzw. direkte Kernalkylierung aromatischer Amine. Erst die grundlegenden Arbeiten von STROH und Mitarbeitern²⁾ ermöglichen es, eine große Anzahl o-substituierter aromatischer Amine durch Kernalkylierung von Anilinen mit Olefinen in Gegenwart von Aluminium auf relativ einfachem und elegantem Wege herzustellen. Die gleiche Reaktion wurde auch von ECKE und Mitarbeitern³⁻⁵⁾ beschrieben. Letztgenannte Autoren arbeiteten jedoch bei niedrigeren Drücken. Außerdem erfolgte eine separate Herstellung des Aluminium-anilidkatalysators, der dann dem umzusetzenden Anilin zugefügt wurde. Für eine erfolgreiche o-Alkylierung wird die Bedingung gestellt, daß sowohl am Kern als auch am N-Atom jeweils noch ein H-Atom vorhanden sein muß. Tertiäre Amine lassen sich nicht alkylieren.

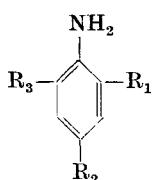
Die von uns benötigten kernalkylierten Aniline wurden nach der Vorschrift von STROH²⁾ hergestellt. Das Verfahren wurde insofern abgewandelt, als niedrigere Drücke angewandt und die Olefine bereits vor dem Aufheizen

den jeweiligen Ausgangsstoffen zugesetzt wurden.

In den folgenden Tabellen sind die hergestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Die Kenndaten der durch Äthylierung und Isopropylierung erhaltenen Mono- bzw. Di-alkylaniline (I-IV) stimmten mit den Literaturwerten überein.

Tabelle 1
Kernalkylierte Aniline



	R ₁	R ₂	R ₃	Lit.
I	C ₂ H ₅	H	H	^{2,5)}
II	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	^{2,5)}
III	i-C ₃ H ₇	H	H	^{2,5)}
IV	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	^{2,5)}
V	H	tert. C ₄ H ₉	H	—
VI	tert. C ₄ H ₉	tert. C ₄ H ₉	tert. C ₄ H ₉	⁶⁾

Die Umsetzung des Anilins mit i-Butylen sollte zur Bildung eines Gemisches aus 2-tert.-Butyl- und 2,6-Di-tert.-butylanilin führen. Bei einer Temperatur von 250 °C, einem Maximaldruck von 98 at und einer Reaktionszeit von 10 Stunden entstanden 41% Mono-tert.-butylanilin und 17% Di-

³⁾ Amer. Pat. 2814646 (1957).

⁴⁾ G. G. ECKE, J. P. NAPOLITANO u. A. J. KOLKA, J. org. Chemistry **21**, 711–712 (1956).

⁵⁾ G. G. ECKE, J. P. NAPOLITANO, A. H. FILBEY u. A. J. KOLKA, J. org. Chemistry **22**, 639–642 (1957).

⁶⁾ J. BURGERS, M. A. HOEFNAGEL, P. E. VERKADE, H. VISSER u. B. M. WEPSTER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **77**, 491 (1958).

tert.-butylanilin. Wurde die Reaktion bei 300 °C durchgeführt, fiel die Ausbeute erheblich ab. Es bildeten sich außerdem größere Anteile höhersiedender Produkte.

Der Schmelzpunkt des Acetyl derivats des mono-tert.-butylierten Anilins wurde mit 171 °C gefunden, während STROH²⁾ für das von ihm beschriebene Acetyl derivat des 2-tert. Butylanilins einen Schmelzpunkt von 160–161 °C angibt. Für das gleiche Derivat geben ECKE⁴⁾, LÖFGREN⁷⁾ und STORK⁸⁾ Schmelzpunkte zwischen 161 und 162,5 °C an. Andererseits hat KOLESNIKOW⁹⁾ für das 4-tert.-Butylacetanilid einen Schmelzpunkt von 168–169 °C veröffentlicht. Für das Benzoylderivat des in dieser Arbeit hergestellten tert.-Butylanilins wurde ein Schmelzpunkt von 169–171 °C bestimmt, während STROH²⁾ 192–194 °C angibt.

Der Brechungsindex der Verbindung bei 20 °C liegt bei 1,5373 und stimmt mit den Werten 1,5380 von BOYD¹⁰⁾, 1,5381 von BROWN¹¹⁾ und 1,5385 von BURGERS⁶⁾ überein, die für die p-Verbindung gefunden worden sind. Dagegen liegt der Wert des Brechungsindex bei 20 °C der o-Verbindung nach ECKE⁵⁾, WEPSTER¹²⁾ und Brown¹³⁾ zwischen 1,5450 und 1,5453.

Die Mono-tert.-butylanilin-Fraktion wurde mit Dimethylsulfat in die N,N-Dimethylverbindung überführt. Durch Umsetzung mit Methyljodid wurde ein quartäres Aniliniumsalz hergestellt, dessen Schmelzpunkt von 196 °C mit dem von DAVIES¹⁴⁾ für das 4-tert.-Butyl-N,N-dimethylanilinmethojodid angegebenen identisch ist.

Zur weiteren Beweisführung wurde eine Probe des tert.-Butylanilins analog einer Vorschrift von ELDER¹⁵⁾ diazotiert und zum entsprechenden Phenol verkocht. Dabei wurde jedoch kein 2-tert.-Butylphenol sondern nur 4-tert.-Butylphenol erhalten. Der Nachweis erfolgte gaschromatographisch.

Außerdem wurde das tert.-Butylanilin mit Ameisensäure in das Formylderivat überführt. Ein kristallines 2-tert.-Butylformylanilid konnte nicht erhalten werden, obwohl der Schmelzpunkt desselben bei 73–74 °C liegen soll¹²⁾.

²⁾ N. M. LÖFGREN, Acta chem. scand. **6**, 1006–1009 (1952).

³⁾ G. STORK u. W. N. WHITE, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4604–4608 (1956).

⁴⁾ G. S. KOLESNIKOW u. T. W. SMIRNOWA, J. allg. Chem. (UdSSR) **20**, 1427–1430 (1950).

¹⁰⁾ Amer. Pat. 2507755 (1950).

¹¹⁾ H. C. BROWN, J. D. BRADY, M. GRAYSON u. W. H. BRUNNER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1879–1903 (1957).

¹²⁾ B. M. WEPSTER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **76**, 357 (1957).

¹³⁾ H. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1–6 (1953).

¹⁴⁾ W. C. DAVIES u. F. L. HULBERT, J. Soc. chem. Ind. **57**, 349–351 (1938).

¹⁵⁾ J. W. ELDER u. R. P. MARIELLA, Canad. J. Chem. **41**, 1653 (1963).

Alle diese Befunde deuten darauf hin, daß es sich bei dem hier hergestellten Produkt zum überwiegenden Teil um das 4-tert.-Butylanilin (V) handelt.

Dieses Ergebnis wird dadurch erhärtet, daß RUNDEL¹⁶⁾ in einer Anmerkung zu einer Notiz über die Nitrierung von 3,5-Di-tert.-Butylbrombenzol angibt, bei einer Nacharbeitung der tert.-Butylierung von Anilin mit Isobutylen nach STROH²⁾ lediglich p-tert.-Butylanilin und untergeordnete Mengen 2,4-Di-tert.-butylanilin erhalten zu haben.

Auch die Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur des Di-tert.-butylanilins deuten darauf hin, daß es sich wahrscheinlich um ein Gemisch aus 2,4-Di-tert.-butylanilin und 2,6-Di-tert.-butylanilin handelt. Obwohl der gefundene Schmelzpunkt des Benzoylderivates von 228—230°C mit dem von STROH²⁾ für das Benzoylderivat des 2,6-Di-tert.-butylanilins angegebenen gut übereinstimmt, ist doch zu berücksichtigen, daß der Schmelzpunkt für das Benzoylderivat des 2,4-Di-tert.-butylanilins von RUNDEL¹⁶⁾ mit 235°C angegeben wird.

Aus der Bildung eines Formylderivates, welches sich zwar erst nach einigen Tagen aus einer ölichen Schicht kristallin abschied, dessen Schmelzpunkt von 116—118°C jedoch mit dem von BURGERS¹⁷⁾ für das 2,4-Di-tert.-butylformanilid mit 118—119°C übereinstimmt, kann man schließen, daß teilweise 2,4-Di-tert.-butylanilin vorliegen muß.

Der Schmelzpunkt des Acetylnderivates mit 131—132°C stimmt nicht mit dem Literaturwert¹⁷⁾ für das Acetylnderivat des 2,4-Di-tert.-butylanilins mit 153,5—154,5°C überein. Dieses deutet ebenfalls auf ein Gemisch hin.

Bei der Überführung in das entsprechende Phenol konnte gaschromatographisch mit Hilfe einer Vergleichsprobe reinen 2,4-Di-tert.-butylphenols ermittelt werden, daß ein gewisser Anteil des letzteren vorhanden ist. Auch die gaschromatographische Untersuchung des Di-tert.-butylanilins läßt erkennen, daß es sich um mindestens zwei Komponenten handelt. Ein reines Produkt konnte auch durch mehrmalige Feindestillation nicht erhalten werden.

Die Verbindung VI wurde ausgehend von Toluol synthetisiert.

Die Verbindungen VII und VIII und ihre Derivate zeigten die in der Literatur angegebenen Kennwerte.

Beim Einsatz von i-Butylen als Olefinkomponente erfolgte die tert.-Butylierung des o-Tolidins unter einem Maximaldruck von 90 at. Mono-tert.-butyliertes o-Tolidin konnte in 41,0 proz. Ausbeute isoliert werden.

Während der Schmelzpunkt des Benzoylderivates mit dem von STROH für das 6-tert.-Butyl-o-tolidinderivat angegebenen gut übereinstimmt, ist

¹⁶⁾ W. RUNDEL, Chem. Ber. **96**, 636—638 (1963).

¹⁷⁾ J. BURGERS, W. v. HARTINGSVELDT, J. v. KEULEN, P. E. VERKADE, H. VISSER u. B. M. WEBSTER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1327 (1956).

doch zu berücksichtigen, daß DUBININ¹⁸⁾ für das 4-tert.-Butyl-2-methylacetanilid einen Schmelzpunkt von 161–162°C angibt, und für das Acetyl-derivat der hier hergestellten Verbindung ein solcher von 167°C gefunden wurde.

Auch bei der gaschromatographischen Reinheitsuntersuchung des tert.-butylierten o-Toluidins ergaben sich Anhaltspunkte für eine p-substituierte tert.-Butylgruppe, da diese Verbindung relativ große Retentionszeiten besitzt, die im allgemeinen bei o-substituierten Verbindungen nicht gefunden werden¹⁹⁾.

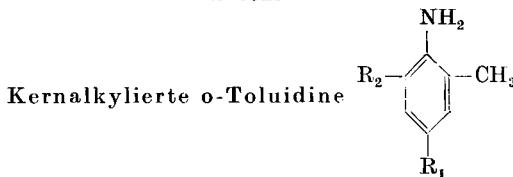
Mit Hilfe der bereits beim Anilin angewandten Methode von ELDER¹⁵⁾ wurde das tert.-Butyl-o-toluidin über das Diazoniumsalz in das entsprechende Phenol übergeführt. Die gaschromatographische Untersuchung dieses Phenols ergab keine Übereinstimmung mit einem als Testsubstanz vorhandenen 2-Methyl-6-tert.-butyl-phenol.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Alkylierung mit i-Butylen in der p-Stellung erfolgt und 4-tert.-Butyl-o-toluidin vorliegt.

Sowohl das 2-tert.-Butyl-p-toluidin (XIV) als auch das 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin (XV) sind in der Literatur noch nicht beschrieben und somit lagen für beide Verbindungen keine vergleichbaren charakteristischen Größen vor.

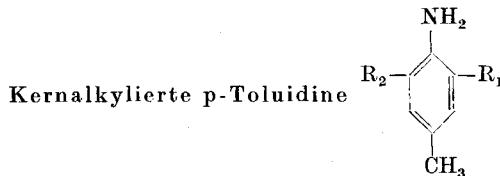
Die Darstellung erfolgte daher unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, vor allem unter dem Aspekt der Gewinnung des 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidins, das nur in geringen Ausbeuten entstand.

Tabelle 2



	R ₁	R ₂	Lit.
VII	H	C ₂ H ₅	²⁾ ⁵⁾
VIII	H	i-C ₃ H ₇	²⁾
IX	tert.-C ₄ H ₉	H	—

Tabelle 3



	R ₁	R ₂	Lit.
X	C ₂ H ₅	H	²⁾
XI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	²⁾
XII	i-C ₃ H ₇	H	²⁾
XIII	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	²⁾
XIV	tert.-C ₄ H ₉	H	—
XV	tert.-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	—

¹⁸⁾ B. M. DUBININ u. N. E. KOSCHEBNIKOWA, J. allg. Chem. (UdSSR) **21**, 662–668 (1951).

¹⁹⁾ Über die gaschromatographischen Untersuchungen wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

p-Toluidin wurde mit i-Butylen im Beisein von Aluminium und Aluminiumchlorid während einer Zeit von 10 Stunden bei 250 °C und einem Druck von maximal 78 at im Autoklaven umgesetzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes konnte zunächst 2-tert.-Butyl-p-toluidin mit einer Ausbeute von 27,0% erhalten werden.

Bei einem anderen analog durchgeführten Butylierungsversuch wurde eine Temperatur von 300 °C gewählt. Unter diesen Verhältnissen konnte aber nur eine 13,4proz. Ausbeute an 2-tert.-Butyl-p-toluidin erzielt werden. Es bildete sich ebenfalls kein 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin.

Unter sonst gleichen Bedingungen jedoch bei einer Temperatur von 200 °C und einem Höchstdruck von 58 at entstand 2-tert.-Butyl-p-toluidin mit einer Ausbeute von 29,4%. Aus dem kristallinen Destillationsrückstand, der aus Äthanol oder Benzol umkristallisiert wurde, konnten geringe Mengen 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin isoliert werden, dessen elementaranalytische Werte mit den für diese Verbindung berechneten übereinstimmen. Der Schmelzpunkt dieses Produktes liegt bei 128 °C.

Um eine ausreichende Menge 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin zu erhalten, wurden mehrere Ansätze bei 200 °C durchgeführt. Dabei wurde außerdem die i-Butylenmenge vergrößert, wodurch die 2-tert.-Butyl-p-toluidinausbeute ebenfalls auf 41,2% gesteigert werden konnte. Die Ausbeuten an 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin bewegten sich jedoch nur um 1,5%. Sie ließen sich auch nicht erhöhen, wenn bereits mono-tert.-butyliertes p-Toluidin als Ausgangsprodukt verwendet wurde.

Die Kernalkylierung der sekundären aromatischen Amine mit Olefinen lässt sich im allgemeinen bereits bei niedrigeren Temperaturen als die der primären durchführen²⁾⁵⁾. Allerdings tritt hierbei nur eine Monosubstitution in o-Stellung auf, was ECKE⁵⁾ auf eine sterische Hinderung zurückführt.

2-Äthyl-N-methylanilin (XVI) und 2-i-Propyl-N-methylanilin (XVII) konnten in guten Ausbeuten hergestellt werden. Mehrere Versuche durch Variation der Reaktionsbedingungen disubstituierte Produkte zu erhalten blieben erfolglos.

Die tert.-Butylierung des N-Methylanilins mit Isobutylen gelang nicht. Das nach den Werten der Elementaranalyse anzunehmende tert.-butylierte N-Methylanilin erwies sich bei gaschromatographischen Untersuchungen als ein Gemisch mehrerer Komponenten. Dieser Befund wurde auch durch eine nochmals durchgeführte Feindestillation bestätigt, wobei sich keine Hauptfraktion fassen ließ.

Obwohl nach der Literatur²⁾⁵⁾ die Kernalkylierung tertiärer aromatischer Amine mit Olefinen nicht möglich ist, wurde die Äthylierung, i-Propylierung und tert.-Butylierung von N,N-Dimethylanilin nochmals versucht.

In Gegenwart von Aluminium, Aluminiumchlorid und Quecksilber-II-chlorid reagierte N,N-Dimethylanilin bei 200 °C und einer Zeit von 10 Stunden nicht mit Äthylen, dagegen entstanden bei einer Temperatur von 300 °C höhersiedende nach der Destillation im Sumpf verbleibende Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

Propylen reagierte zwar bei 250 °C mit N,N-Dimethylanilin, jedoch konnte aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch nicht die erwartete i-propylierte Verbindung isoliert werden.

Anders dagegen verlief die Umsetzung von N,N-Dimethylanilin mit i-Butylen, die bei einer Temperatur von 250 °C durchgeführt werden sollte. Bereits bei einer Temperatur von 238 °C hatte sich im Autoklaven ein Druck von 200 at ausgebildet; deshalb wurde die Beheizung abgestellt. Somit befand sich das Reaktionsgemisch lediglich während einer Zeit von 2 Stunden in einem Temperaturbereich von 200—250 °C. Bei der anschließenden destillativen Aufarbeitung konnte eine bei 123 °C/12 mm siedende Hauptfraktion mit n_D^{20} 1,5293 isoliert werden. Für 2-tert.-Butyl-N,N-dimethylanilin gab WEPSTER¹²⁾ einen Brechungsindex von 1,5042 bei 20 °C an. Durch elementaranalytische Untersuchung dieser Substanz wurde ein tert.-butyliertes N,N-Dimethylanilin in Betracht gezogen. Die Umsetzung dieser Verbindung mit Methyljodid zum quartären tert.-butylierten Trimethylaniliniumjodid, dessen Schmelzpunkt von 196 °C mit dem von DAVIES¹⁴⁾ für die 4-tert.-Butylverbindung angegebenen übereinstimmt, erbrachte den Beweis, daß bei der Umsetzung von N,N-Dimethylanilin mit i-Butylen 4-tert.-Butyl-N,N-dimethylanilin entstanden war. Die erreichte Ausbeute betrug 29,3% der Theorie.

N-Methylierung kernalkylierter Aniline

Analog einer Vorschrift von KUDRJASCHOWA²⁰⁾ wurden verschiedene kernalkylierte Aniline mit Methyljodid in Gegenwart von Calciumcarbonat in die N,N-dimethylierten Verbindungen übergeführt. Da hierbei auch gewisse Mengen an monomethylierten Anilinen entstanden, wurde das Reaktionsgemisch mit Essigsäureanhydrid behandelt, um die sekundären Aniline durch Acetylierung zu entfernen. Nach extraktiver und destillativer Aufarbeitung konnten dann die gewünschten kernalkylierten N,N-Dimethylaniline erhalten werden. Am Kern disubstituierte Aniline ließen sich auf diese Weise leichter und mit besseren Ausbeuten in die tertiären Aniline überführen als monosubstituierte.

Die erhaltenen Produkte sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

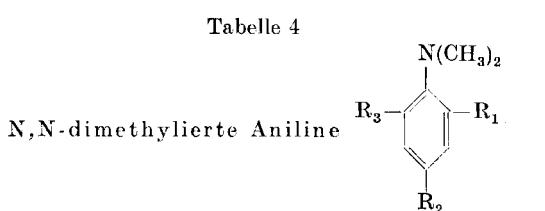
²⁰⁾ N. I. KUDRJASCHOWA u. N. W. CHROMOW-BORISSOW, J. allg. Chem. (UdSSR) **31**, 2263 (1961).

2,6-Diäthylanilin wurde in 79,8proz. Ausbeute zum 2,6-Diäthyl-N,N-dimethylanilin (XXI) umgesetzt. In gleicher Weise erfolgte die Methylierung des 2,6-Di-i-propylanilins zum bisher ebenfalls noch unbekannten 2,6-Di-

i-propyl-N,N-dimethylanilin (XXII) in 81,6proz. Ausbeute.

Das durch Kernalkylierung von Anilin mit Isobutylen erhaltenen Gemisch aus 2,4-

Di-tert.-butylanilin und 2,6-Di-tert.-butylanilin wurde gleichfalls mit Methyljodid umgesetzt. Dabei konnte mit einer Ausbeute von 35,9% ein di-tert.-butyliertes N,N-Dimethylanilin



	R ₁	R ₂	R ₃	Lit.
XVIII	C ₂ H ₅	H	H	¹²⁾
XIX	i-C ₃ H ₇	H	H	¹²⁾
XX	H	tert.-C ₄ H ₉	H	—
XXI	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	—
XXII	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	—
XXIII	tert.-C ₄ H ₉	tert.-C ₄ H ₉	H	—
XXIX	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	—
XXV	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇	—

erhalten werden. Dieses Produkt fiel kristallin an, wurde aus 90proz. Äthylalkohol umkristallisiert und hatte einen Schmelzpunkt von 77–78 °C. Durch gaschromatographische Untersuchung wurde es als einheitliche Substanz identifiziert, und es ist möglich, daß es sich um das 2,4-Di-tert.-butyl-N,N-dimethylanilin (XXIII) handelt²¹⁾.

Dagegen fielen die Ausbeuten bei der Methylierung der monoalkylierten Aniline deutlich ab. Die Verbindungen XVIII und XIX wurden nach der oben angegebenen Methode nur in Ausbeuten von 17% bzw. 36% erhalten.

Die durch N-Methylierung der Mono-tert.-butylanilin-Fraktion erhaltene Verbindung XX war mit dem direkten Syntheseprodukt aus N,N-Dimethylanilin und Isobutylen identisch.

Die in Tab. 4 aufgeführten N,N-Dimethyl-2,6-dialkyl-p-toluidine XXIV und XXV ließen sich in guten Ausbeuten isolieren und waren bisher noch nicht beschrieben.

Als Beispiel eines stark sterisch gehinderten sekundären aromatischen Amins wurde die Verbindung VI (Tab. 1) in die N-Methylverbindung XXVI übergeführt. Ein tertiäres Amin bildet sich aus sterischen Gründen nicht mehr⁶).

²¹⁾ Im Anschluß an diese Arbeiten durchgeföhrte ultrarot-spektroskopische Untersuchungen an sämtlichen hergestellten Verbindungen, über die an anderer Stelle im Zusammenhang berichtet werden wird, beweisen eine 2,4-Substitution. Auch die angegebene Konstitution der anderen kernalkylierten Aniline wurde auf diese Weise sichergestellt.

Beschreibung der Versuche

I. Kernalkylierungen

1. Allgemeine Durchführung der Kernalkylierung (vgl.²⁾)

Es wurde ein aus V₂A-Material bestehender Schaukelautoklav mit einem Rauminhalt von 7 Liter verwendet, der für einen höchstzulässigen Druck von 240 at bei einer maximalen Temperatur von 425°C ausgelegt ist.

Die vorgesehenen Mengen der zu alkylierenden aromatischen Amine wurden gemeinsam mit den Katalysatorstoffen Aluminium, Aluminiumchlorid und Quecksilber-II-chlorid in den Autoklaven gefüllt und dieser sodann verschlossen. Danach erfolgte die Zugabe des jeweiligen Olefins über eine am Autoklav angebrachte Druckleitung. Im Falle der Äthylierung wurde Äthylen durch Aufpressen eines bestimmten Druckes hinzugefügt, während bei der i-Propylierung bzw. der tert.-Butylierung die entsprechenden Olefine in flüssiger Form über einen Meßbehälter durch Stickstoffdruck in das Reaktionsgefäß befördert wurden. Anschließend wurde die Schaukelvorrichtung des Autoklaven in Betrieb gesetzt und die elektrische Beheizung eingeschaltet. Die mittels Thermoelement gemessene Temperatur und der am Manometer angezeigte Druck wurden 1/2 stündig abgelesen und gleichzeitig kontinuierlich auf Meßwertschreibern registriert. An Hand des Temperatur-Druck-Verlaufs ließ sich bei den meisten Umsetzungen eine Aussage über Beginn und Geschwindigkeit der Alkylierung machen. Nach beendeter Reaktionszeit wurde die Heizung abgestellt, nach dem Abkühlen der Druck entspannt, der Autoklav geöffnet, das Reaktionsprodukt mit einem Überschuß an 10proz. Natronlauge gewaschen und der destillativen Aufarbeitung zugeführt.

2. tert.-Butylierung von Anilin

Ansatz:	600 g (6,45 Mol) Anilin
	20 g Aluminium
	40 g Aluminiumchlorid
	2500 ml (26,4 Mol) Isobutylene

Reaktionsbedingungen: Temperatur: 250°C
Zeit: 10 Stunden
Druck_{max}: 98 at bei 250°C

Ausbeute: 396 g 4-tert.-Butylanilin (41,3% d. Th.)
225 g Di-tert.-butylanilin (17,0% d. Th.)

4-tert.-Butylanilin

	Literaturwerte für	
	2-tert.-Butylanilin	4-tert.-Butylanilin
Sdp. °C/mm 124/16	119/21 ¹¹⁾ 105/10 ¹⁾ 227—228 ⁴⁾	122/20 ¹²⁾
n _D ²⁰ 1,5373	1,5450 ¹⁾ 1,5452 ¹¹⁾ 1,5453 ¹²⁾	1,5381 ¹¹⁾ 1,5385 ¹²⁾ 1,5380 ¹⁰⁾

C₁₀H₁₅N (149,24) ber.: C 80,48; H 10,13; N 9,39;
gef.: C 80,87; H 10,02; N 9,13.

Acetyl derivat Fp. 171 °C 160—161²⁾
 161,5—162,5⁵⁾ 168—169⁹⁾

Benzoylderivat Fp. 169—171 °C 192—194²⁾ —

Di-tert.-butylanilin

Literaturwerte für
 2,6-Di-tert.-butylanilin 2,4-Di-tert.-butylanilin

Sdp. °C/mm 105/2 134—136/10²⁾ —
 n_D^{20} 1,5208 — n_D^{25} 1,5202¹⁷⁾

C₁₄H₂₃N (205,35) ber.: C 81,88; H 11,29; N 6,83;
 gef.: C 82,26; H 11,28; N 7,19.

Literaturwerte für
 2,6-Di-tert.-butylanilin 2,4-Di-tert.-butylanilin

Acetyl derivat Fp. 131—132 °C — 153,5—154,5¹⁷⁾
 Benzoylderivat Fp. 228—230 °C 229—230 235¹⁸⁾
 Formylderivat Fp. 116—118 °C — 118—119¹⁷⁾

3. tert.-Butylierung von o-Toluidin

Ansatz: 600 g (5,6 Mol) o-Toluidin
 12 g Aluminium
 36 g Aluminiumchlorid
 0,5 g Quecksilber-II-chlorid
 2500 ml (26,4 Mol) Isobutyle

Reaktionsbedingungen: Temperatur: 250 °C
 Zeit: 8 Stunden
 Druck_{max}: 90 at bei 250 °C

Ausbeute: 374 g 4-tert.-Butyl-o-toluidin (41,0% d. Th.)

Literaturwerte für
 4-tert.-Butyl-o-toluidin 6-tert.-Butyl-o-toluidin

Sdp. °C/mm 85/1 — 118—122/10²⁾
 n_D^{20} 1,5360 — 1,5322¹⁸⁾

C₁₁H₁₇N (163,27) ber.: C 80,92; H 10,50; N 8,58;
 gef.: C 81,32; H 10,55; N 8,89.

Acetyl derivat Fp. 167 °C 161—162¹⁸⁾ —
 Benzoylderivat Fp. 173 °C — 169—171²⁾

4. tert.-Butylierung von p-Toluidin

Ansatz: 400 g (3,74 Mol) p-Toluidin
 10 g Aluminium
 20 g AlCl₃
 2500 ml (26,4 Mol) Isobutyle

Reaktionsbedingungen: Temperatur: 200 °C
 Zeit: 10 Stunden
 Druck_{max}: 89 at bei 200 °C

Tabelle 5
Alkyl-N,N-dimethylaniline

Alkyl-N,N-dimethylanilin	Sdp. °C/mm	Fp. °C	n_D^{20}	Ausbeute i. % d. Th.	Elementaranalyse	
					ber.: C 81,29 gef.: C 81,58	H 10,80 H 10,63
2,6-Diethyl-	90/3	—	1,5095	79,8	C ₁₂ H ₁₉ N (177,29)	N 7,91 N 8,10
2,6-Di-i-propyl-	86/2,5	—	1,5002	81,6	C ₁₄ H ₂₃ N (205,35)	H 11,29 H 10,95
2,4-Di-tert.-butyl-	—	77—78	—	35,9	C ₁₆ H ₂₇ N (233,40)	N 6,85
2,6-Diethyl-4-methyl-	92/3	—	1,5084	78,0	C ₁₃ H ₂₁ N (191,32)	H 11,66 H 11,52
2,6-Di-i-propyl-4-methyl-	—	47,5—48,5	—	59,1	C ₁₅ H ₂₅ N (219,37)	N 6,00 N 5,98

Ausbeute: 251 g 2-tert.-Butyl-p-toluidin (41,2% d. Th.)
13 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin (1,6% d. Th.)

2-tert.-Butyl-p-toluidin

Sdp. 81 °C/1 mm n_D^{20} 1,5368
 Acetylderivat Fp. 162–164 °C

C₁₁H₁₇N (163,27) ber.: C 80,92; H 10,50; N 8,58;
gef.: C 80,86; H 10,50; N 8,43;
MG gef.: 158 (Dioxan)

2,6-Di-tert.-butyl-p-toluidin

Sdp. 100–120 °C/1 mm
Fp. 128–129 °C

$C_{15}H_{25}N$ (219,37) ber.: C 82,13; H 11,49; N 6,38;
gef.: C 82,48; H 11,41; N 6,34;
MG gef.: 208 (Dioxan)

5. 4-tert.-Butyl-N,N-dimethylanilin

Ansatz:	780 g (6,45 Mol)	N,N-Dimethylanilin
	20 g	Aluminium
	40 g	Aluminiumchlorid
	2500 ml (26,4 Mol)	Isobutyleen

Reaktionsbedingungen: Temperatur: 200–240 °C
 Zeit: 2 Stunden
 Druck_{max}: 200 at bei 240 °C

Ausbeute: 335 g (29,3% d. Th.)
 Sdp. 123 °C/12 mm (Lit.: 124–126 °C/16 mm¹⁴)
 n_D²⁰ 1,5293

$C_{12}H_{19}N$ (177,29) ber.: C 81,29; H 10,80; N 7,
gef.: C 81,40; H 10,97; N 7,

Methojodid Fp. 196 °C (Lit.: 196 °C¹⁴).

II. Alkyl-N,N-dimethylaniline

Die in Tab. 5 zusammengefaßten Verbindungen wurden durch Methylierung der entsprechenden kernalkylierten Aniline mit Methyljodid in Gegenwart von Calciumcarbonat und anschließender Behandlung mit Essigsäureanhydrid, um die sekundären Aniline zu entfernen, analog einer Vorschrift von KUDRJASCHOWA und CHROMOW-BORISSOW²⁰⁾ hergestellt.

Für die Genehmigung zur Durchführung der Arbeiten und die Bereitstellung der erforderlichen Mittel danken wir der Werkleitung des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Herrn Prof. Dr. F. RUNGE sind wir ganz besonders für sein förderndes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für sein uns jederzeit entgegengebrachtes Verständnis zu Dank verpflichtet.

Leuna, Kreis Merseburg, Organische Abteilung des VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1965.