

## Über hochverzweigte aliphatische Verbindungen.

(II. Mitteilung<sup>1</sup>: Tri-isopropylamin und  
Tetra-isopropyl-hydrazin.)

Von

**F. Kuffner und W. Seifried.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 2. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Zu den am häufigsten angewandten Methoden zur Darstellung tertiärer Amine gehört die Umsetzung von Alkylhalogeniden oder -sulfaten mit Ammoniak oder Aminen nach *Hofmann*, ferner die reduktive Aminierung von Oxoverbindungen, z. B. nach *Leuckart*, *Eschweiler-Hess* und andere.

Merkwürdig ist, daß diese Methoden als allgemein anwendbar gelten, obwohl doch z. B. *Whitmore*<sup>2</sup> sehr richtig unterstreicht, daß nur die Halogenide von Alkyliden der „Klasse 1“ und „Klasse 2“, also der primären Alkyle, der *Hofmann*schen Reaktion mehr oder weniger glatt unterworfen werden können. Sekundäre Halogenide, wie die des Isopropyls oder des sec. Butyls, liefern nur primäre und sekundäre Amine, tertiäre meist nicht einmal primäre Amine. Wie tief das Vorurteil von der Allgemeingültigkeit auch der reduktiven Aminierung, bei der die Verhältnisse ähnlich liegen, eingewurzelt ist, geht z. B. daraus hervor, daß *Emerson*<sup>3</sup> als Beispiel dieser Reaktion ausdrücklich ein tri-sec. aliphatisches Amin formuliert, obwohl auch er kein Beispiel dafür beibringen kann. Da schon diese wichtigsten Darstellungsmethoden regelmäßig versagen, ist z. B. Tri-isopropylamin bisher nicht beschrieben worden. Selbst die Industrie, welche in neuester Zeit Di-isopropylamin waggonweise liefert, kennt das Tri-isopropylamin nicht<sup>4</sup>.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über aliphatische, dreifach  $\alpha$ -ver-

<sup>1</sup> I. Mitt.: *F. Kuffner* und *E. Polke*, Mh. Chem. **82**, 330 (1951).

<sup>2</sup> *F. C. Whitmore*, Organic Chemistry, 2. Aufl. New York. 1951.

<sup>3</sup> *W. S. Emerson*, Organic Reactions, Bd. IV. New York. 1948.

<sup>4</sup> Sharples Chemicals Inc., New York, Privatmitteilung 1950.

zweigte Amine (Triphenyl- und Tricyclopentylamin sind bekannt, ebenso N-Cyclohexyl-2,5-dimethyl-pyrrolidin<sup>3</sup>) haben wir nun auch die Darstellung und Isolierung des Tri-isopropylamins nach verschiedenen Methoden versucht. Diese Base ist freilich schon einige Male in der Literatur erwähnt worden. *Mailhe*<sup>5</sup> hat den Nachlauf bei der katalytischen Hydrierung von Acetonoxim als Tri-isopropylamin aufgefaßt, *Sabatier* spricht später<sup>6</sup> von „ein wenig tertiärer Base“, ohne sie direkt zu nennen, woraus füglich geschlossen werden kann, daß er an ihrer Identität Zweifel hegte; tatsächlich spricht ihr Siedeintervall auch nicht für Tri-isopropylamin. Schließlich existiert eine Notiz von *Rimbach* und *Volk*<sup>7</sup>, in der das Tri-isopropylamin in einer Tabelle erwähnt wird; bei Durchsicht der *Rimbach*schen Arbeit wird jedoch klar, daß in der Tabelle Druckfehler vorliegen, und daß statt Isopropyl durchwegs Propyl zu lesen ist.

Da vor einiger Zeit die Darstellung selbst so hoch verzweigter Molekülgebilde, wie des Tri-*t*-butylcarbinols<sup>8</sup>, und dreifach  $\alpha$ -verzweigter Amine, wie des 4-Di-isopropylaminononans<sup>1</sup>, gelungen ist, war an der Existenzfähigkeit des Tri-isopropylamins nicht mehr zu zweifeln; die Darstellung dieser Base war also nur ein methodisches Problem.

Der für das ähnlich gebaute 4-Di-isopropylamino-nonan erfolgreiche Weg — Einwirkung von *Grignard*-Reagens auf Di-isopropylformamid — gibt mit kleineren Alkylresten in der *Grignard*-Komponente schlechtere Ausbeuten (schon mit Äthylchlorid nur mehr 12%), da in diesen Fällen in guter Ausbeute Oxoverbindungen entstehen; wir konnten bei Verwendung von Methyljodid oder -bromid jedenfalls keine isolierbaren Mengen an Tri-isopropylamin auffinden. Wir versuchten ferner die reduktive Aminierung von Aceton unter scharfen Bedingungen mit Edelmetall- oder *Raney*-Ni-Katalysatoren (W-5 und W-7<sup>9</sup> mit oder ohne Edelmetallzusatz), doch konnten wir auch hier Tri-isopropylamin nicht nachweisen. Ebenso wenig führte die *Hofmann*sche Alkylierung unter Druck, auch mit  $\text{BF}_3$  als Katalysator, zum Ziel. Auch beim Versuch, Di-isopropylamin-MgBr mit Isopropylbromid umzusetzen, fanden wir<sup>10</sup> die tertiäre Base nicht.

Die Umsetzung von N-Chlor-di-isopropylamin mit Isopropyl-Kalium lieferte uns dann endlich neben viel Ausgangsmaterial in einer Ausbeute von allerdings nur 3% Tri-isopropylamin, das eine bei 139° siedende,

<sup>5</sup> A. Mailhe, Bull. Soc. chim. France (3) **33**, 964 (1905).

<sup>6</sup> P. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 2. Aufl. Leipzig. 1927.

<sup>7</sup> E. Rimbach und H. Volk, Z. physik. Chem. **77**, 406 (1911).

<sup>8</sup> P. D. Bartlett und A. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **67**, 141 (1945).

<sup>9</sup> R. Adams und H. R. Billica, J. Amer. chem. Soc. **70**, 695 (1948).

<sup>10</sup> E. Polke, Dissertation Universität Wien (1950).

pyridinartig riechende Flüssigkeit vorstellt. Ihre Identität wurde durch die titrimetrische Ermittlung des Äquivalentgewichtes, die Halogenbestimmung ihres bei 218 bis 220° schmelzenden Chlorhydrats und die Analyse des bei 203 bis 205° schmelzenden Pikrats festgestellt. Wie die anderen von *Kuffner* und *Polke*<sup>1</sup> erstmals beschriebenen tri- $\alpha$ -verzweigten, aliphatischen Amine zeigt das Tri-isopropylamin einen wesentlich niedrigeren Wert der Molrefraktion als berechnet. Diesem hochsymmetrischen Molekül entspricht, anders als beim Tetramethylbutan oder dem Hexachloräthan, kein hoher Schmelzpunkt.

Der Nachlauf von der Synthese des Tri-isopropylamins erwies sich durch die Titration und die Analyse des bei 108 bis 110° schmelzenden Pikrats als das ebenfalls bisher unbekannte Tetra-isopropylhydrazin; die Ausbeute an dieser mäuseartig riechenden Base betrug 4,5%. Ihr Siedepunkt schließt sich gut an die der bekannten partiell isopropylierten Hydrazinbasen an:

|                                           |                     |
|-------------------------------------------|---------------------|
| Mono-isopropylhydrazin.....               | Sdp. 106—107°/1 ata |
| symm. Di-isopropylhydrazin.....           | „ 124—125°/1 „      |
| asymm. Di-isopropylhydrazin.....          | „ 128—129°/1 „      |
| Tri-isopropylhydrazin <sup>11</sup> ..... | „ 155—160°/1 „      |
| Tetra-isopropylhydrazin.....              | „ 90—95°/12 Torr    |

Unsere Methode zur Herstellung des Tri-isopropylamins geht im Prinzip auf die von *Coleman* und *Hauser*<sup>12</sup> durchgeführte Synthese von primären Aminen aus Chloramin und *Grignard*-Verbindung zurück, die übrigens — ohne Verbesserung der Ausbeute — auch mit Li-Alkylen durchgeführt wurde. Sie soll jedoch nur mit unsubstituiertem Chloramin gelingen<sup>11</sup>, ist jedenfalls unseres Wissens noch nicht für die Herstellung einer tertiären Base herangezogen worden.

Versuche, disubstituierte N-Chloramine in Tetra-alkylhydrazine umzuwandeln, haben schon *Willstätter* und *Kahn*, eingehender *Wieland* und *Fressel*<sup>13</sup> vorgenommen, doch konnte bei Verwendung von Metallen (Ag, Cu, Hg, Sn, Zn, Mg) die gewünschte Reaktion nicht durchgeführt werden. Das erste aliphatische Tetra-alkylhydrazin hat erst 1941 *Klages*<sup>11</sup>, und zwar durch Isopropylierung des Hydrazomethans, erhalten. Es ist jedenfalls interessant, daß das Isopropyl-Kalium, gerade mit einem sterisch gehinderten Chloramin, die Synthese eines Tetra-alkylhydrazins ermöglichte.

Über die Frage, ob die Umsetzung eines disubstituierten Chloramins mit Metall nach einem radikalischen oder heterolytischen Mechanismus verläuft, hat *Klages*<sup>11</sup> eingehende Betrachtungen angestellt und gezeigt,

<sup>11</sup> *F. Klages*, Liebigs Ann. Chem. **547**, 1 (1941).

<sup>12</sup> *G. H. Coleman* und *Ch. R. Hauser*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1193 (1928).

<sup>13</sup> *H. Wieland* und *H. Fressel*, Liebigs Ann. Chem. **392**, 127 (1912).

daß sie — wie übrigens auch die formal ähnliche *Wurtzsche* Reaktion — sehr wohl in letzterem Sinne aufgefaßt werden kann. Wir erblicken in der Tatsache, daß die Elektronegativitäten von N und Cl sehr ähnlich sind, daß also die N—Cl-Bindung weniger polar ist als die C—Cl-Bindung bei der *Wurtzschen* Reaktion, einen Faktor, der nicht ganz außer Betracht gelassen werden sollte. Unter den Kaliumalkylen ist gerade das Isopropyl-Kalium zum homolytischen Zerfall relativ stark geneigt<sup>14</sup>. Wenn wir noch die Reaktionsbedingungen (Arbeiten in Petroläther) in Rechnung setzen, so spricht manches dafür, daß in unserem Falle für die Bildung des Tetra-isopropylhydrazins Radikale verantwortlich gemacht werden müssen, wenn man auch die Bildung des Tri-isopropylamins im gleichen Medium als kryptoionische Umsetzung auffassen wird.

### Experimenteller Teil.

Umsetzung von N-Chlor-diisopropylamin mit Isopropyl-Kalium.

Zur Darstellung von *N-Chlor-diisopropylamin* wurden 2,5 Mol Ätznatron in 600 ml Wasser gelöst, gekühlt, mit einer Lösung von 1 Mol Diisopropylamin in 600 ml Wasser vermischt und bei etwa  $-5^{\circ}$  1 Mol Chlor eingeleitet. Das ölige Chloramin wurde abgehoben, die wäßr. Schicht mit Petroläther ausgeschüttelt und die vereinigten Chloraminanteile mit Natriumsulfat getrocknet.

Durch Titration der neutralen Lösung mit 0,1 n Thiosulfat (nach KJ-Zusatz) wurde der Gehalt an freiem Chlor mit etwa 0,5% bestimmt, dann mit Essigsäure angesäuert und das Chloramin, gleichfalls jodometrisch, bestimmt (Ausbeute 90 bis 95%).

Für die Gewinnung des Isopropyl-Kaliums wurde in trockenem, reinem Stickstoff eine ätherische Lösung von Isopropyl-Mg-chlorid bereitet, der Äther durch Petroläther (Sdp. 40 bis  $50^{\circ}$ ) ersetzt, unter Stickstoffdruck in einen Tropftrichter verbracht und durch ein Filter aus Glaswolle auf Kaliumgrieß filtriert, der unter Toluol bereitet worden war, welches anschließend durch Petroläther ersetzt worden war. In Stickstoffatmosphäre wurde dann zur Vollendung der Mg-Abscheidung 1 Std. gekocht, nach dem Erkalten die Umsetzung durch Zutropfen der Chloraminlösung eingeleitet, schließlich zum Sieden des Petroläthers erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde am nächsten Morgen unter Kühlung vorsichtig in Stickstoff (K-Metall!) mit 25%iger Schwefelsäure zersetzt, die saure wäßr. Schicht im Vak. eingengt, stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die schnell übergehenden niedrig siedenden Anteile (A) enthalten die Hauptmenge des Di- und des Tri-isopropylamins, dann destilliert langsamer, aber vollständig auch das Tetra-isopropylhydrazin (Fraktion B) über.

Die Dampfdestillate wurden getrennt ausgeäthert; der Äther wurde mit KOH getrocknet, filtriert und über eine 75-cm-*Widmer*-Kolonne abdestilliert; ebenso wurde der Hauptteil des Di-isopropylamins gewonnen. Der Rückstand von Fraktion A wurde dann über eine Drehbandkolonne<sup>15</sup> mit V 4 A-Band fraktioniert und dadurch 3,0 g pyridinartig riechendes Tri-isopropylamin erhalten, das bei  $139^{\circ}$  konstant überging.

<sup>14</sup> B. Eistert, *Chemismus und Konstitution*, Bd. I. Stuttgart. 1948.

<sup>15</sup> H. Koch, F. Hilberath und F. Weinrotter, *Chem. Fabrik* 14, 387 (1941).

$n_D^{20} = 1,4142$ ,  $d_4^{20} = 0,765$ ;  $M_D$  ber. 47,701, gef. 46,82.

Äquivalentgewicht ber. ( $C_9H_{21}N$ ) 143,27, gef. 144,1.

Aus der Base wurde ein Chlorhydrat, Schmp. 218 bis 220°, durch Eindampfen der alkohol. Lösung und Umkristallisieren aus Dioxan dargestellt.

Im Gemisch mit dem bei 217° schmelzenden Di-isopropylamin-chlorhydrat trat deutliche Schmelzpunktserniedrigung ein.

$C_9H_{21}N \cdot HCl$ . Ber. Cl 19,74. Gef. Cl 20,02.

Das Pikrat des Tri-isopropylamins wurde mittels ätherischer Pikrinsäurelösung dargestellt. Schmp. nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigester 203 bis 205°<sup>16</sup>.

$C_{15}H_{24}O_7N_4$ . Ber. C 48,38, H 6,50. Gef. C 48,04, H 6,36.

Das Reineckat des Tri-isopropylamins wurde dargestellt und analysiert nach einer allerdings für heterocyclische Basen ausgearbeiteten Vorschrift<sup>17</sup>. Es schmolz unter dem Mikroskop im Koflerschen Apparat bei 149—151°.

$C_9H_{21}N \cdot [Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$ . Ber. CNS 50,3. Gef. CNS' 49,9.

Fraktion B wurde bei 12 Torr aus einem *Baroni*-Kölbchen destilliert. Das Tetra-isopropyl-hydrazin ging bei 90 bis 95° als schwach gelb verfärbte Flüssigkeit von mäuseartigem Geruch über. Ausbeute 4,5 g.

$n_D^{20} = 1,4595$ ,  $d_4^{20} = 0,851$ ;  $M_D$  gef. 64,51, ber. 64,76.

Äquivalentgewicht ber. ( $C_{12}H_{28}N_2$ ) 200,36, gef. 198,5.

Das Dipikrat wurde wie oben bereitet. Schmp. 108 bis 110°.

$C_{24}H_{34}O_{14}N_8$ . Ber. C 43,77, H 5,20. Gef. C 43,48, H 5,27.

Die C,H-Analysen wurden von Herrn Dr. G. Kainz im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

<sup>16</sup> Di-isopropyl-n-propylaminpikrat schmilzt bei 120—121° [*A. Skita, F. Keil, H. Havemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1400 (1933)].

<sup>17</sup> *H. Carlsohn, P. Neumann*, J. prakt. Chem. [2] **147**, 38 (1936).