

ÜBER DIE SPALTUNG VERZWEIGTER TERTIÄRER BASEN II.* SPALTUNG EINIGER TERTIÄRER BASEN MIT METHYLJODID

R. LUKEŠ, J. LANGTHALER** und I. ČERVENÁ

Institut für organische Chemie, Technische Hochschule für Chemie, Prag

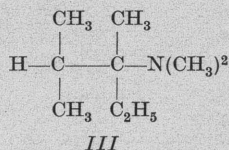
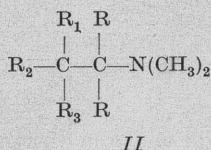
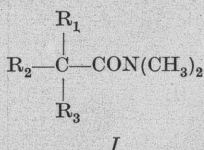
Eingegangen am 5. September 1958

Es wurde festgestellt, daß Methyljodid solche aliphatische tertiäre Basen direkt zu Olefinen spaltet, an deren α -Kohlenstoff wenigstens eine Methyl- und eine Äthylgruppe sitzen, während am β -Kohlenstoff eine minimale Verzweigung der Kohlenstoffkette genügt.

Vor kurzem haben wir die direkte Spaltung einer verzweigten aliphatischen Base durch Einwirkung von Methyljodid unter Bildung eines Gemisches von isomeren Olefinen beschrieben¹. Die Reaktion verlief bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck. In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir den Einfluß der Struktur, insbesondere die Verzweigung am α - und β -Kohlenstoffatom, auf den Quaternisierungsverlauf analoger Basen.

Im Bestreben festzustellen, welch minimale Verzweigung für den Verlauf der angeführten Spaltung nötig ist, haben wir mehrere tertiäre Basen der allgemeinen Formel *II* dargestellt, die man von den entsprechenden Säure-dimethylamiden durch Ersatz des Carbonyl-Sauerstoffs entweder durch zwei Methyl- oder Äthylgruppen oder eine Kombination dieser beiden Gruppen ableiten kann. Wir fanden, daß nur solche Basen unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Methyljodid reagieren, an deren β -Kohlenstoffatom wenigstens zwei Methylgruppen und an deren α -Kohlenstoffatom wenigstens eine Methyl- und eine Äthylgruppe sitzen.

Von den dargestellten Basen gehören in diese Gruppe 2,3-Dimethyl-(3-dimethylamino)pentan (*III*) und 2-Methyl-3-äthyl-3-(dimethylamino)pentan



In den Formeln *I* und *II*:

- a* R = CH₃, R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = CH₃;
- b* R = C₂H₅, R₁ = H, R₂ = H, R₃ = CH₃;
- c* R = C₂H₅, R₁ = H, R₂ = CH₃, R₃ = CH₃;
- d* R = C₂H₅, R₁ = CH₃, R₂ = CH₃, R₃ = CH₃;
- e* R = CH₃, R₁ = H, R₂ = C₂H₅, R₃ = C₂H₅;
- f* R = C₂H₅, R₁ = H, R₂ = C₂H₅, R₃ = C₂H₅.

* Als I. Mitteilung soll die Arbeit R. Lukeš, J. Langthaler: diese Zeitschrift 24, 109 (1959); Chem. listy 51, 1869 (1957) gelten.

** Jetzige Adresse: Hasanudin University, Makassar, Indonesien.

(*IIc*). Weitere drei Basen, 2,3,3-Trimethyl-2-(dimethylamino)butan (*IIa*), 3-Äthyl-(3-dimethylamino)pentan (*IIb*) und 2-Methyl-3-äthyl-2-(dimethylamino)pentan (*IIe*), reagierten mit Methyljodid unter Bildung von Methojodiden, und die aus ihnen freigesetzten Basen lieferten bei der thermischen Spaltung Olefine. Die Basen 2,2-Dimethyl-3-äthyl-3-(dimethylamino)pentan (*II d*) und 3,4-Diäthyl-3-(dimethylamino)hexan (*II f*) wurden nicht der Reaktion mit Methyljodid unterworfen.

Bei der Darstellung der geminalen Basen *II* gingen wir von den Säure-dimethylamiden aus, die wir nach dem in der ersten Mitteilung beschriebenen Verfahren entweder mit Methylmagnesiumbromid oder mit Äthylmagnesiumbromid umsetzten. Die Darstellung und Isolierung der Basen *IIa–IIe* erfolgte nach der früher beschriebenen Vorschrift; ihre Konstanten sind in Tabelle I zusammengestellt. Die Darstellung der Base *III* erfolgte durch Umsetzung eines Gemisches aus dem Amid *Ic* und Methyljodid mit Methylmagnesiumjodid in Benzollösung².

Experimenteller Teil

Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Diäthyllessigsäure-dimethylamid (*Ie*)

Das Amid *Ie* wurde aus 90 g (0,9 Mol) wäßrigem Dimethylamin und 51,3 g (0,38 Mol) Diäthylacetylchlorid bereitet; Sdp. 87–88°/14 mm, Ausbeute 45,6 g (84%).

Für $C_8H_{17}NO$ (143,2) berechnet: 67,09% C, 11,96% H, 9,70% N;
gefunden: 67,25% C, 11,96% H, 9,46% N.

Darstellung der Basen *IIa–II f*

Zur Darstellung der geminalen Basen *IIa–II f* wurde in üblicher Weise dargestelltes Methyl- bzw. Äthylmagnesiumbromid verwendet. In der Lösung des Grignardreagenz wurde der Äther durch Benzol ersetzt und unter Kochen das betreffende Dimethylamid, verdünnt mit der gleichen

Tabelle I
Geminalen Basen

Substanz (Ausbeute)	Base					Pikrat				
	Formel (Mol.- Gew.)	Sdp., °C/mm	Berechnet Gefunden			Smp. °C	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet Gefunden		
			% C	% H	% N			% C	% H	% N
<i>IIa</i> (9)	$C_9H_{21}N$ (143,4)	160–162 ^a	75,45 75,68	14,77 14,80	9,78 10,00	205–206	$C_{15}H_{24}N_4O_7$ (372,4)	48,37 48,41	6,49 6,40	15,05 14,74
<i>IIb</i> (53)	$C_9H_{21}N$ (143,4)	58–59/18	75,45 75,66	14,77 14,68	9,78 9,52	206–207	$C_{15}H_{24}N_4O_7$ (372,4)	48,37 48,59	6,49 6,50	15,05 15,13
<i>IIc</i> (66)	$C_{10}H_{23}N$ (157,3)	63,5–65/12	76,35 76,65	14,74 14,50	8,90 9,10	192–193	$C_{16}H_{26}N_4O_7$ (386,4)	49,73 49,67	6,78 6,64	14,50 14,74
<i>II d</i> (10)	$C_{11}H_{25}N$ (171,3)	75,5–78/12 ^b	— —	— —	—	163	$C_{17}H_{28}N_4O_7$ (400,6)	50,99 51,01	7,04 6,94	14,00 13,98
<i>IIe</i> (24)	$C_{10}H_{23}N$ (157,3)	69–70/13	76,35 76,46	14,74 14,85	8,90 8,87	171	$C_{16}H_{26}N_4O_7$ (386,4)	49,73 49,86	6,78 6,73	14,50 14,51
<i>II f</i> (6,6)	$C_{12}H_{27}N$ (185,3)	105/12	77,76 77,99	14,68 14,50	7,56 7,74	131	$C_{18}H_{30}N_4O_7$ (414,4)	52,16 52,22	7,29 7,11	13,52 13,07

^a Smp. 12°; ^b Smp. 35°.

Menge Benzol, während 15–20 Minuten zugetropft. Das Molverhältnis Grignardreagenz: Amid betrug jeweils 3 : 1. Die weitere Aufarbeitung des Gemisches erfolgte in gleicher Weise wie früher beschrieben¹. Die Konstanten der bereiteten Verbindungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

2,3-Dimethyl-3-dimethylaminopentan (III)

In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Tropfentrichter versehenen Dreihalskolben hat man aus 172 g (1,2 Mol) Methyljodid, 29 g (1,2 Mol) Magnesium und 300 ml Äther das Grignardreagenz wie üblich bereitet. Dann wurde der Äther durch Benzol ersetzt und während 10 Minuten eine Lösung von 46 g (0,4 Mol) Isobuttersäure-dimethylamid und 57,1 g (0,4 Mol) Methyljodid in 90 ml Benzol zugetropft. Es trat eine deutliche Reaktion ein, zu deren Vervollständigung man das Reaktionsgemisch $4\frac{1}{2}$ Stunden unter ständigem Rühren zum Sieden erhitzt hat. Nach Zufügen von verdünnter Schwefelsäure wurde die Base in der bereits beschriebenen Weise¹ isoliert. Ausbeute 25%, Sdp. 160–168° und nach Redestillation 163–165°.

Für $C_9H_{21}N$ (143,3) berechnet: 75,45% C, 14,77% H, 9,78% N;
gefunden: 75,59% C, 14,83% H, 9,88% N.

Pikrat der Base IIIa: Smp. 212° unter Zersetzung (aus Wasser).

Für $C_{45}H_{24}N_4O_7$ (372,4) berechnet: 48,37% C, 6,49% H, 15,05% N;
gefunden: 48,38% C, 6,65% H, 15,32% N.

Spaltung von 2-Methyl-3-äthyl-3-dimethylaminopentan (IIc) mit Methyljodid

20 g (0,127 Mol) Amin IIc hat man mit 25 ml (0,4 Mol) Methyljodid vermischt, und nach sieben Tagen reagierte das dicke Reaktionsgemisch nicht mehr alkalisch. Die ausgeschiedenen Salze wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausbeute der trockenen Salze 20 g, entsprechend einem Gemisch von 50% Hydrojodid der Base IIc und 50% Tetramethylammoniumjodid. Würde die Base unter Bildung von Methojodid reagieren, dann müßte das Gewicht dieses Salzes 38,1 g betragen, da das Amin quantitativ reagiert. Aus dem Salzgemisch wurde durch Behandeln mit 10%iger Sodalösung und anschließende Wasserdampfdestillation 45% der in die Reaktion eingesetzten Ausgangsbasis IIc zurückerhalten. Die regenerierte Base wurde in das Hydrochlorid übergeführt und aus ihm das Pikrat bereitet, dessen Zersetzungspunkt bei 192–193° mit dem Zersetzungspunkt des Pikrats des ursprünglichen Amins IIc übereinstimmte. Nach Absaugen des Hydrojodids der Base IIc und des Tetramethylammoniumjodids wurde aus dem Filtrat der Äther mit dem Methyljodid über eine Widmerkolonne abgedunstet, und der dreimal über Natrium destillierte Rückstand, 3,6 g (50%), bestand aus einem Gemisch isomerer Olefine vom Sdp. 105–114°. Literaturangabe³ für 4-Methyl-3-äthylpenten-(2) Sdp. 114,5–116,5° und für 2-Methyl-3-äthylpenten-(2) Sdp. 117°.

Für C_8H_{16} (112,2) berechnet: 85,62% C, 14,38% H;
gefunden: 85,57% C, 14,42% H.

Spaltung von 2,3-Dimethyl-3-dimethylaminopentan (III) mit Methyljodid

2,86 g (0,02 Mol) Base III wurden mit 6 g (0,042 Mol) Methyljodid vermischt. Nach $\frac{1}{2}$ Std. trübte sich die ursprünglich klare Lösung und innerhalb 3 Tagen war das Reaktionsgemisch praktisch fest und neutral. Nach Verdünnen mit 30 ml Wasser wurde das Reaktionsgemisch destilliert. Im Destillat (etwa 10 ml) konnte man drei Schichten wahrnehmen. Die obere Schicht wurde abgetrennt und zweimal über Natrium destilliert. Ausbeute 0,85 g isomeres Olefingemisch vom Sdp. 83–95°, das wahrscheinlich aus 3-Methyl-2-äthylbuten-(1), 2,3-Dimethylpenten-(2) und 2,3-Dimethylpenten-(3) besteht. Literaturangabe³ des Sdp. für das erste Isomere 88° und für das zweite 92°; der Sdp. des dritten Isomeren ist in der Literatur nicht verzeichnet.

Für C_7H_{14} (98,2) berechnet: 85,62% C, 14,38% H;
gefunden: 85,49% C, 14,41% H.

Thermische Spaltung der Methohydroxyde der Basen IIa, IIb und IIc

Zum Unterschied von den Basen IIc und III reagierten diese Amine mit Methyljodid weitaus schneller. Der Verlust der Alkalinität erfolgte innerhalb eines einzigen Tags, und die Methojodid-Ausbeute war praktisch quantitativ. Methyljodid wurde jeweils in dreifachem molarem Über-

schoß angewendet und zum Amin zugegossen. Die gebildete homogene Lösung wird schnell trüb und schließlich dick. Die quaternäre Base wurde in der üblichen Weise mit der doppelten äquivalenten Menge wäßriger Silberoxyd-Suspension freigesetzt und ihre wäßrige Lösung bei der Ölbadtemperatur 160–180° destilliert. Bei der Spaltung des Methohydroxyds der Base *Ila* ging das Olefin mit den ersten 5 ml Wasser über, in den übrigen Fällen während der ganzen Destillation. Alle Zersetzungen waren durch Entwicklung von Trimethylamin begleitet. Die Olefinschicht wurde abgetrennt und zweimal mit Natrium destilliert. Einzig bei der Spaltung des Methohydroxyds der Base *Iib* wurde ein einheitliches Olefin, 3-Äthylpenten-(2), gebildet; in den übrigen beiden Fällen entstand ein Gemisch isomerer Olefine (siehe Tab. II).

Tabelle II
Olefinbildung bei der Spaltung der Methohydroxyde der Basen *Ila*, *Iib* und *Iie*

Methohydroxyd der Base	Sdp. °C	Ausbeute	Formel (Mol.-Gew.)	Berechnet Gefunden	
				% C	% H
<i>Ila</i>	78	51	C ₇ H ₁₄ (98,2)	85,62 85,59	14,38 14,24
<i>Iib</i>	93–95	61	C ₇ H ₁₄ (98,2)	85,62 85,57	14,38 14,40
<i>Iie</i>	108–111	51	C ₈ H ₁₆ (112,2)	85,62 85,53	14,38 14,43

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung von Dipl. Ing. E. Knižáková, J. Holu-
šová, B. Macounová und Dipl. Ing. V. Heřmánková ausgeführt.

Literatur

1. Lukeš R., Langthaler J.: diese Zeitschrift 24, 110 (1959); Chem. listy 51, 1869 (1957).
2. Montagne M.: Ann. chim. [10] 13, 40 (1930).
3. Egloff G.: *Physical Constants of Hydrocarbons*, Vol. I., S. 207. Reinhold, New York 1949.

Übersetzt von R. Wichs.

Резюме

Расщепление разветвленных третичных оснований. II Расщепление некоторых третичных оснований иодистым метилом

Р. ЛУКЕШ, И. ЛАНГТАЛЕР и И. ЧЕРВЕНА

Кафедра органической химии, Химико-технологический институт, Прага

Было установлено, что иодистым метилом расщепляются прямо в олефины такие алифатические третичные основания, у которых на α -углероде находятся по крайней мере одна метильная и одна этильная группы, тогда как на β -углероде вполне достаточным оказывается минимальное разветвление углеродной цепи.