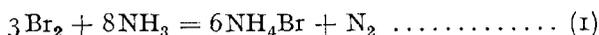


252. Wilhelm Moldenhauer (gemeinsam mit M. Burger): Über Monobromamin.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Darmstadt.]

(Eingegangen am 6. April 1929.)

Läßt man Ammoniakgas auf Brom einwirken, so bildet sich Ammoniumbromid unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff entsprechend der Gleichung:



Vermischt man jedoch ätherische Lösungen von Brom und Ammoniak, oder leitet man Ammoniakgas in eine ätherische Bromlösung ein, so findet keine Stickstoff-Entwicklung statt, es bildet sich vielmehr neben Ammoniumbromid, das, da äther-unlöslich, in fester Form ausfällt, eine in Äther mit gelber Farbe lösliche Verbindung. Beim Schütteln der Lösung mit Salzsäure wird Brom, bzw. bei Verwendung jodkalium-haltiger Salzsäure Jod, abgeschieden. Neutrale Natriumsulfit-Lösung wird glatt zu Sulfat oxydiert, wobei die gesuchte Verbindung in Ammoniumbromid übergeht. Es handelt sich also um eine Bromstickstoffverbindung mit oxydativen Eigenschaften, und zwar muß ihre Bildung eine quantitative sein, da bei der Zugabe jodkalium-haltiger Salzsäure eine dem angewandten Brom äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. In verdünnter ätherischer Lösung ist die gebildete Verbindung einige Zeit beständig; läßt man jedoch den Äther verdunsten, so erfolgt sehr bald Abscheidung von Brom unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff, und es bleibt schließlich reines Ammoniumbromid zurück. Verdunstet man den Äther schnell, indem man über kleine, auf einem Uhrglase befindliche Flüssigkeitsmengen hinbläst, so tritt die gleiche Zersetzung, begleitet von lebhaftem Knistern, ein.

Ist hiernach auch eine Isolierung der gebildeten Verbindung nicht möglich, so ließ sich ihre Zusammensetzung doch folgendermaßen auf indirektem Wege ermitteln: Abgemessene Mengen ätherischer Brom- und Ammoniak-Lösungen wurden bei 0° vermischt und sofort mit wenig Eiswasser kurz durchgeschüttelt, wobei das gesamte Ammoniumbromid, sowie vorhandenes überschüssiges Ammoniak in die wäßrige Phase übergingen, während von der in Äther sehr leicht löslichen Bromstickstoffverbindung 90–95% im Äther zurückblieben. Die wäßrige Lösung wurde in 2 Teile geteilt, in einem Teile zunächst durch Ansäuern mit jodkalium-haltiger Salzsäure die Menge der übergegangenen Bromstickstoffverbindung festgestellt, zu dem zweiten Teile eine dem abgeschiedenen Jod äquivalente Menge neutraler Natriumsulfit-Lösung zugesetzt und hierauf freies Ammoniak und Ammoniumbromid ermittelt. Von dem letzteren war noch, um die ursprünglich gebildete Menge zu erhalten, die durch Umsetzung mit Natriumsulfit entstandene Menge abzuziehen (siehe Gleichung 5).

Tabelle Nr. 1 enthält die bei 6 in dieser Weise durchgeführten Versuchen erhaltenen Ergebnisse. Alle Zahlen beziehen sich auf ccm n_{10} .

Tabelle 1.

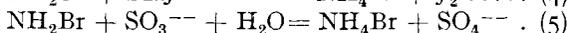
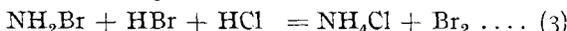
Nr.	angew. Brom	abgeschied. Jod	Ammoniak			
			angew.	frei geblieb.	insgesamt mit Brom in Reakt. getret.	gebund. als NH ₄ Br
1	16.92	16.75	24.80	7.82	16.98	8.40
2	16.92	16.84	24.80	7.86	16.94	8.65
3	16.50	16.10	21.58	5.26	16.32	8.48
4	16.50	16.60	21.58	5.08	16.50	8.42
5	28.59	28.30	34.16	6.10	28.06	14.30
6	28.59	28.35	34.16	6.05	28.11	14.25

Man erkennt, daß beim Vermischen der ätherischen Brom- und Ammoniak-Lösungen je 2 Äquivalente Brom und Ammoniak unter Bildung von 1 Äquivalent Ammoniumbromid zusammentreten. Die gesuchte Verbindung muß hiernach ein Körper der Zusammensetzung NH₂Br, d. h. Monobromamin sein, das sich in quantitativer Reaktion entsprechend der Gleichung:

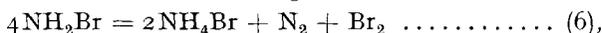


gebildet hat.

Wie eben gezeigt wurde, besitzt das Monobromamin den Charakter eines Oxydationsmittels. Die zu seiner Bestimmung angewandten Methoden entsprechen den Gleichungen:

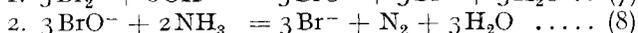


Das Monobromamin besitzt hiernach eine ausgesprochene Neigung, das direkt an den Stickstoff gebundene Bromatom abzustößen und in die weitere Sphäre der ionogenen Bindung zu drängen, sobald es Gelegenheit hat, unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen in Ammonium-Ion überzugehen. Stehen ihm aufnehmbare Wasserstoffatome nicht zur Verfügung, wie z. B. in wasserfreier ätherischer Lösung, so tritt, wie die Beobachtung lehrt, langsam Ammoniumbromid-Bildung unter gleichzeitiger Abspaltung von Brom und Stickstoff ein, etwa nach der Gleichung:



Eine exakte Nachprüfung dieser Reaktion ist jedoch nicht möglich, da bei längerem Stehen Brom und Äther etwas aufeinander einwirken.

Die zu den eben beschriebenen Versuchen verwendeten ätherischen Lösungen waren alle vollkommen wasser-frei, da nur unter diesen Umständen die Monobromamin-Bildung quantitativ erfolgt. In erheblichem Maße kann aber auch in wäßrigem Ammoniak Monobromamin gebildet werden. Vermischt man verd. wäßriges Ammoniak mit Bromwasser, so findet stürmische Stickstoff-Entwicklung statt, indem sich die Reaktion nahezu quantitativ nach der oben angegebenen Gleichung 1 abspielt. Es ist naheliegend anzunehmen, daß das Brom hier zunächst mit den OH-Ionen des Ammoniumhydroxydes Hypobromit bildet, und das letztere dann seinerseits weiteres Ammoniak zu Stickstoff oxydiert, so daß sich die gesamte Reaktion in den zwei Phasen:



abspielt. Je konzentrierter man nun das Ammoniak beim Vermischen wählt, um so weniger vollständig verläuft die anfängliche Stickstoff-Entwicklung,

es bleibt vielmehr in immer steigendem Maße ein Körper in der Lösung erhalten, der beim Ansäuern mit jodkalium-haltiger Salzsäure Jod abscheidet. Daß es sich hierbei um Hypobromit handelt, ist äußerst unwahrscheinlich. Unter sonst gleichen Umständen müßte die schon bei geringen Konzentrationen schnell verlaufende Reaktion zwischen Hypobromit und Ammoniak durch Erhöhung der Ammoniak-Konzentration noch beschleunigt werden. Zweifellos ist also in der Lösung ein anderes Oxydationsmittel erhalten geblieben. Weiter stellte sich heraus, daß der fragliche Körper nahezu vollständig aus der wäßrigen Lösung durch Äther ausgeschüttelt werden kann. In ätherischer Lösung zeigt er dann genau die gleichen Eigenschaften, wie das durch direktes Vermischen ätherischer Brom- und Ammoniak-Lösungen dargestellte Reaktionsprodukt: so zersetzt er sich beim Wegblasen des Äthers mit dem charakteristischen knisternden Geräusch usw. Es kann somit kaum ein Zweifel darüber bestehen, daß man es auch hier mit Monobromamin zu tun hat.

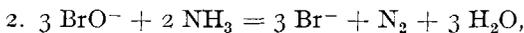
In wäßriger Lösung zerfällt das letztere wesentlich schneller, als in ätherischer Lösung. Die Zersetzung erfolgt unter Stickstoff-Entwicklung, ob aber hierbei gleichzeitig Brom abgespalten wird, d. h. die Reaktion nach der für ätherische Lösungen angenommenen Gleichung 6 verläuft, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden, da eventuell frei werdendes Brom durch das überschüssige Ammoniak sofort wieder gebunden werden würde. Der sich mit meßbarer Geschwindigkeit abspielende Verlauf der Reaktion ergibt jedoch die Möglichkeit, durch Ermittlung der Reaktionsordnung ihren Mechanismus aufzuklären. Es wurden zu diesem Zwecke aus Lösungen, die unter den für die Monobromamin-Bildung günstigsten Umständen, nämlich durch Einfließenlassen von Bromwasser in konz., mit Ammoniumchlorid gesättigtes Ammoniak hergestellt worden waren, nach bestimmten Zeiten Proben entnommen, diese mit jodkalium-haltiger Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert.

Tabelle Nr. 2 enthält mehrere derartiger, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführter Versuchsreihen.

Tabelle 2.				
Nr.	Temp. °	Zeit Min.	Ausgeschied. Jod ccm n_{20}	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
1	0	0	93.50	
		9.08	43.90	0.083
		21.28	41.00	0.0056
		43.87	36.15	0.0056
		74.42	30.25	0.0057
		100.25	26.15	0.0057
		135.58	21.50	0.0056
2	15.1	0	93.50	
		3.22	37.60	0.28
		9.07	30.40	0.037
		14.72	25.10	0.035
		22.83	18.85	0.035
		32.33	13.35	0.036
		42.25	9.55	0.035
3	24.0	0	93.50	
		13.80	24.20	0.098
		19.25	16.18	0.10
		24.97	7.63	0.10
		28.40	5.25	0.10
		34.15	2.75	0.10

In der letzten Vertikalreihe der Tabelle sind die für eine monomolekulare Reaktion berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k angegeben ($a = \text{ccm}$ ausgeschiedenes Jod). Die erhaltenen Zahlen lassen erkennen, daß bei 0° und 15.1° jedesmal nur anfangs eine schnelle, bald aber eine langsamere, und zwar durchaus regelmäßig nach monomolekularer Reaktion verlaufende Zersetzung eintritt. Es findet offenbar beim Vermischen der Lösungen neben Monobromamin-Bildung auch primäre Bildung von Hypobromit statt. Das letztere setzt sich aber sofort mit Ammoniak um, so daß später nur noch Monobromamin in der Lösung vorhanden ist. Bei höherer Temperatur, 24° , stimmt schon der erste k -Wert innerhalb der Versuchsfehler mit den späteren überein. Es scheint sich demnach hier, vielleicht weil jetzt mehr unhydratisiertes Ammoniak vorhanden ist, keine nennenswerte Menge Hypobromit, sondern nur noch Monobromamin gebildet zu haben.

Der festgestellte monomolekulare Zerfall des Monobromamins zeigt, daß dieser nicht nach Gleichung 6 erfolgen kann. Eine Reaktion, bei der Stickstoff-Entwicklung und, wie der Versuch lehrt, gleichzeitig Ammoniumbromid-Bildung statthat, an der aber nur ein Mol. Monobromamin teilnimmt, läßt sich nur in der Weise deuten, daß das Monobromamin zunächst unter Wasser-Aufnahme in Ammoniumhypobromit übergeht und letzteres dann mit dem vorhandenen überschüssigen Ammoniak in bekannter Weise weiter reagiert. Der Mechanismus der untersuchten Reaktion würde hiernach der Formulierung entsprechen:



wobei mit meßbarer Geschwindigkeit nur die erste Phase, die Hypobromit-Bildung, verläuft.

Die Bildungs-Bedingungen sowohl als auch die Eigenschaften des Monobromamins weichen von denjenigen der entsprechenden Chlorverbindung sehr wesentlich ab. Monochloramin bildet sich bei der Zugabe von verd. Ammoniak zu Natriumhypochlorit. Bringt man in gleicher Weise Ammoniak mit Natriumhypobromit zusammen, so erfolgt augenblickliche Stickstoff-Entwicklung unter Verlust fast des gesamten Oxydationsvermögens der Lösung. Bei Zugabe von konz. Ammoniak scheint sich eine kleine Menge Monobromamin zu bilden, die Hauptreaktion bleibt aber auch hier die Oxydation des Ammoniaks bis zu freiem Stickstoff. Auch die bei Monochloramin so glatt verlaufende Überführung in Hydrazin scheint bei dem Brom-Analogen nicht möglich zu sein. Erwärmt man die überschüssiges Ammoniak enthaltenden Monobromamin-Lösungen, so erfolgt auch bei Zugabe von etwas Gelatine-Lösung in kürzester Zeit vollkommene Zersetzung unter Bildung von Ammoniumbromid und Entwicklung von Stickstoff entsprechend den oben angegebenen Gleichungen, ohne daß Hydrazin auch nur in Spuren nachzuweisen wäre.