

Alfred Roedig, Klaus Grohe und Gottfried Märkl

Hochchlorierte aliphatische Amine und ihre Basizitätsverhältnisse

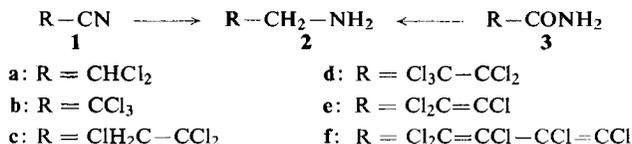
Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg

(Eingegangen am 26. Juni 1965)

Primäre aliphatische Amine $R-CH_2-NH_2$, bei denen R eine hochchlorierte gesättigte oder ungesättigte Gruppe ist, werden durch $LiAlH_4$ -Reduktion entsprechender Nitrile und Carbonsäureamide sowie durch Gabrielsche Synthese dargestellt und hinsichtlich ihrer Basenkonstanten untereinander und mit anderen nicht halogenierten und fluorierten Aminen verglichen.

Aliphatische primäre Amine mit unverzweigter Kette, die am β -, γ -, δ -, oder ω -C-Atom einzelne Chloratome tragen, sind in großer Zahl bekannt. Von Aminen der allgemeinen Form **2** mit polychlorierten Alkyl- oder Alkenylresten R wurde bisher nur das β , β , β -Trichlor-äthylamin (**2b**) beschrieben, das durch Anlagerung von Nitrylchlorid an 1.1-Dichlor-äthylen und nachfolgende Reduktion der Nitroverbindung in mäßiger Ausbeute zugänglich ist¹⁾.

Wir haben nun gefunden, daß die zur Darstellung von hochfluorierten aliphatischen Aminen mehrfach benutzten Methoden der Reduktion entsprechender Carbonsäureamide mit komplexen Metallhydriden²⁾ sich im allgemeinen ohne wesentliche Schwierigkeiten auf hochchlorierte Carbonsäurederivate übertragen lassen. Nitrile ergeben jedoch mit Lithiumaluminiumhydrid durchweg bessere Ausbeuten als Carbonsäureamide. Dargestellt und durch einige Acyl- und Harnstoffderivate charakterisiert wurden die Verbindungen **2a**–**f**.



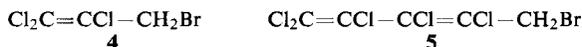
Die Konkurrenzreaktion der reduktiven Enthlogenierung macht sich nur beim Dichloracetonitril (**1a**) störend bemerkbar.

Ein weiteres, gut brauchbares Verfahren, namentlich für Amine mit ungesättigten perchlorierten Gruppen R, ist die Gabrielsche Synthese, ausgehend von den Bro-

¹⁾ A. N. Nesmejanov, L. J. Zakharkin und R. Kh. Freidlina, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1958**, 841–845, C. A. **53**, 1111 i (1959).

²⁾ E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4014; A. F. McKay und G. R. Vavasour, Canad. J. Chem. **32**, 639 (1954); D. R. Husted und A. H. Ahlbrecht, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1605 (1953); E. R. Bissell und M. Finger, J. org. Chemistry **24**, 1256 (1959).

miden **4** und **5**, wobei man die substituierten Phthalimide zweckmäßig zuerst mit Hydrazinhydrat in die Phthalazone überführt³⁾ und diese dann mit Salzsäure hydrolysiert.



Das Pentachlorpentadienylamin **2f** ist praktisch nur auf diesem Wege zugänglich.

Die zur Reduktion benötigten Nitrile und Carbonsäureamide waren größtenteils bekannt. Perchlorpropionitril (**1d**) ist durch Dehydratisierung von **3d** mit Phosphorpentoxid bei 230–250° erhältlich. Wesentlich einfacher gelingt die Wasserabspaltung mit Phosphoroxychlorid/Pyridin-Gemischen⁴⁾. Perchlorpentadiensäureamid (**3f**) gibt mit Phosphorperchlorid in glatter Reaktion Perchlorpyridin⁵⁾. Mit Phosphoroxychlorid entsteht das Nitril **1f**.

Als Ausgangsmaterial für β,γ,γ -Trichlor-allylamin (**2e**) diente zunächst das nach *Brintzinger* und *Pfannstiel*⁶⁾ durch Chlorierung von Acrylnitril dargestellte „Trichloracrylnitril“. Zu unserer Überraschung schien die LiAlH_4 -Reduktion bei 0° hier unter Mithydrierung der olefinischen Doppelbindung verlaufen zu sein.

Es ist zwar allgemein bekannt, daß in Nachbarschaft zu einer polaren funktionellen Gruppe befindliche C=C-Bindungen bei einem Überschuß an Reduktionsmittel und höherer Temperatur hydriert werden⁷⁾, aber in unserem Fall sollte der Angriff durch die Perchlorsubstitution sehr erschwert sein. Carbonylverbindungen mit konjugierter Trichlorvinylgruppe werden jedenfalls von Lithiumalanat bei 0° selektiv an der CO-Gruppe reduziert⁸⁾. Der Widerspruch klärte sich auf, als wir das nach *Boeseken* und *Dujardin*⁹⁾ durch Dehydratisierung von Trichloracrylsäureamid (**3e**) gewonnene „Trichloracrylnitril“ in unsere Reduktionsversuche einsetzten. Dieses lieferte mit Lithiumalanat bei 0° ohne Schwierigkeiten das gesuchte Trichlorallylamin, während Acrylnitril selbst unter diesen Bedingungen zu *n*-Propylamin reduziert wurde. Das Boesekensche Trichloracrylnitril unterscheidet sich im Schmelzpunkt, Siedepunkt und Brechungsindex deutlich von dem Brintzingerschen Produkt. Dagegen stimmt letzteres in den genannten physikalischen Eigenschaften sehr gut mit dem α,α,β -Trichlorpropionsäurenitril (**1c**) überein, welches nach neueren Untersuchungen von *Lorette*¹⁰⁾ das Hauptprodukt der Chlorierung von Acrylnitril darstellt. Die Identität mit diesem wurde durch Hydrolyse zu α,α,β -Trichlorpropionsäureamid (Schmp. 56–57°) unter den für **1c** angegebenen Bedingungen¹¹⁾ bewiesen. Das Reaktionsprodukt mit Lithiumalanat ist dann natürlich das β,β,γ -Trichlorpropylamin (**2c**).

Die hochchlorierten primären Amine **2a–f** sind sämtlich farblose, leicht zersetzliche Flüssigkeiten von typischem und zum Teil widerlichem Geruch. Mit Ausnahme von **2b** und **2c** konnten sie nur in Form der beständigen Hydrochloride analysiert werden. Die ungesättigten Amine, und vor allem das Pentachlorpropylamin **2d**, zersetzen sich schon bei 0° rasch unter Bildung rotbrauner Harze. Aus diesen lassen sich beträchtliche Mengen der entsprechenden Aminhydrochloride absublimieren. Im

3) *H. R. Ing* und *R. H. F. Manske*, *J. chem. Soc. [London]* **1926**, 2348.

4) *R. Delaby*, *G. Tsatsa* und *X. Lusinchi*, *Bull. Soc. chim. France* **1958**, 409.

5) *A. Roedig* und *K. Grohe*, *Chem. Ber.* **98**, 923 (1965).

6) *H. Brintzinger* und *K. Pfannstiel*, *Angew. Chem.* **60**, 311 (1948).

7) *A. Dornow*, *G. Messwarb* und *H. H. Frey*, *Chem. Ber.* **83**, 445 (1950); *M. Mousseron*, *R. Jacquier*, *M. Mousseron-Canet* und *R. Zagdoun*, *Bull. Soc. chim. France* **1952**, 1042; *F. A. Hochstein*, *J. N. Ashley* und *M. Davis*, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 63.

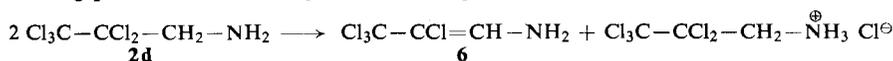
8) *A. Roedig* und *E. Degener*, *Chem. Ber.* **86**, 1476 (1953); *A. Roedig* und *H. J. Becker*, *ebenda* **89**, 1730 (1956).

9) *M. Boeseken* und *P. Dujardin*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **32**, 101 (1913).

10) *N. B. Lorette*, *J. org. Chemistry* **26**, 2324 (1961).

11) *W. H. Jura* und *R. J. Gaul*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5403 (1958).

Falle von **2d** gelang es, bei der Zersetzungsdestillation unter 12 Torr als Vorstufe der Harzbildung das sehr leicht polymerisierende Tetrachlorpropenylamin **6** in Form seines Phenylharnstoffderivates nachzuweisen. Demnach besteht die thermische Zersetzung primär in einer Dehydrochlorierung einer Aminmolekel durch eine andere:



Bei der Vakuumdestillation der Amine ist große Vorsicht geboten, da diese immer von Zersetzungen begleitet ist, die bei lokaler Überhitzung explosionsartig verlaufen können.

Die Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Amine **2a–f** nimmt erwartungsgemäß mit der Kettenlänge und der Halogensubstitution ab. Ihre Basizität wird im wesentlichen durch den induktiven Effekt der Gruppe **R** bestimmt, jedoch spielen auch noch andere Faktoren mit.

In der Äthylaminreihe nimmt die Basizität mit steigendem Chlorierungsgrad ab, jedoch ist der Einfluß der Chlorsubstitution auf die Basenkonstanten nicht additiv. Einen annähernd additiven Charakter zeigen aber die freien Energien der Protonierungsreaktionen, die sich nach $\Delta F = -RT \ln K_B$ berechnen lassen. Die auffällige Abnahme der Änderung von ΔF pro Chloratom bei zunehmendem Substitutionsgrad hängt zweifellos mit der Abschwächung der C–Cl-Dipole durch gegenseitige Induktion zusammen. Dieser Effekt ist bei den verschiedenen chlorsubstituierten Essigsäuren wohlbekannt¹²⁾.

Eigenschaften der dargestellten halogensubstituierten Amine **2** und einiger Vergleichssubstanzen

$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \text{R} \end{array}$	Sdp./Torr	$K_B^*)$ (°C)	ΔF (kcal/Mol)	Änderung ΔF pro Cl
CH ₃	—	$4.27 \cdot 10^{-4}$ (25) ¹³⁾	+4.59	2.72
CH ₂ Cl	—	$3.6 \cdot 10^{-6}$ (21)	+7.31	2.47
a: CHCl ₂	60–64°/58	$5.6 \cdot 10^{-8}$ (21) $2.0 \cdot 10^{-9}$ 1)	+9.78	1.93
b: CCl ₃	43°/20–22	$1.8 \cdot 10^{-9}$ (20) $4.0 \cdot 10^{-9}$ (20) $5.0 \cdot 10^{-9}$ 14)	+11.71	
c: ClH ₂ C–CCl ₂	68–69°/11–12	$1.0 \cdot 10^{-8}$ (23)		
d: Cl ₃ C–CCl ₂	26–28°/0.25	$3.8 \cdot 10^{-8}$ (23) ¹⁵⁾		
e: Cl ₂ C=CCl	63–64°/11	$1.9 \cdot 10^{-7}$ (22)		
H ₃ C–CH ₂	—	$4.0 \cdot 10^{-4}$ (25) ¹³⁾		
H ₂ C=CH	—	$5.7 \cdot 10^{-5}$ 13)		
f: CCl=CCl ₂	66–68°/0.1	$6.0 \cdot 10^{-8}$ (22)		
 CCl=CCl				

*) Die nicht mit einem Literaturzitat versehenen K_B -Werte wurden selbst bestimmt.

12) J. Shorter und F. J. Stubbs, Nature [London] **163**, 65 (1949).

13) H. K. Hall, D. H. Everett und B. R. W. Pinsent, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5441 (1957); Proc. chem. Soc. [London] **215**, 426 (1952).

14) A. L. Henne und J. Stewart, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1901 (1955).

15) Der relativ etwas zu hohe Wert beruht auf einer geringen, aber unvermeidlichen Verunreinigung durch **6**.

Beim Übergang vom Propylamin zum Allylamin bewirkt der Eintritt der Doppelbindung eine Basizitätsverminderung. Bei den perchlorierten Analogon wird dieser Effekt aber durch den Wegfall von 2 Chloratomen überkompensiert. **2e** ist eine stärkere Base als **2d**.

Wie weiterhin der Vergleich von **2b** und **2d** zeigt, nehmen bei Aminen mit gesättigten perchlorierten Gruppen die Basenkonstanten mit der Kettenlänge zu. Dies entspricht ganz den chemischen Erfahrungen über den unterschiedlichen, durch den abnehmenden $-I$ -Effekt bedingten Einfluß dieser Substituenten auf eine benachbarte Carbonylgruppe¹⁶⁾. Ungesättigte perchlorierte Gruppen bewirken jedoch mit steigender Kettenlänge und zunehmender Zahl von Doppelbindungen eine Basizitätsabnahme (**2e** und **2f**).

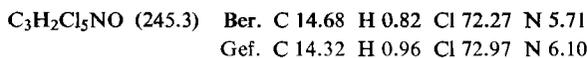
Daß β,β,β -Trifluor-äthylamin basischer ist als β,β,β -Trichlor-äthylamin (**2b**), überrascht etwas. Wäre der induktive Effekt allein maßgebend, so müßten die Verhältnisse gerade umgekehrt sein. Ein möglicher Grund der Abweichung könnte die sterische Behinderung der Protonierung durch die viel größeren Chloratome sein. Oder die Ursache ist, was sicher eher zutrifft, bei dem Trichloräthylammonium-Ion selbst zu suchen. Nach *Briegleb*¹⁷⁾ ist die Protonierung der Amine mit einer erheblichen Zunahme der Solvatation verbunden. Tertiäre aliphatische Amine sind bekanntlich weniger basisch als sekundäre, weil die Solvatation ihrer Ammonium-Ionen sterisch behindert ist¹⁸⁾. Die Solvatation ist also ein wesentlicher, die Basizität mitbestimmender Faktor, der höchst wahrscheinlich auch für die eigentümlichen Basizitätsverhältnisse von Trifluoräthylamin und Trichloräthylamin verantwortlich ist.

Für die Unterstützung dieser Arbeit haben wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie* und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, zu danken.

Beschreibung der Versuche

*Trichloracrylnitril (1e)*¹⁹⁾: Ein inniges Gemisch von 908 g **3e** und 382 g P_2O_5 wird i. Vak. langsam auf $190-200^\circ$ erhitzt. **1e** destilliert zwischen 44 und $55^\circ/11$ Torr über und wird in einer mit Eis/Kochsalz gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Rektifikation bei $38-40^\circ/11$ Torr erhält man farblose Kristalle vom Schmp. $18-20^\circ$. Ausb. 750 g (92%). $n_D^{20,5}$ 1.5100.

Perchlorpropionsäureamid (3d): Die Lösung von 238 g *Perchlorpropionsäurechlorid*²⁰⁾ in 100 ccm Äther wird unter kräftigem Rühren zu 200 ccm eisgekühltem konz. *Ammoniak* getropft. Das sich sofort kristallin abscheidende *Amid* wird abgenutscht und gut mit Wasser ausgewaschen. Rohausb. 212 g (96%). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus 30-proz. Äthanol und Petroläther ($90-110^\circ$) erhält man farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 245° .



16) A. Roedig, F. Hagedorn und G. Märkl, *Chem. Ber.* **97**, 350 (1964).

17) G. Briegleb, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53**, 350 (1949).

18) R. G. Pearson und A. F. Trotman-Dickenson, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 204 (1948); *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 1293.

19) Verbesserte Vorschrift nach l. c.⁹⁾.

20) A. Roedig und H. Lunk, *Chem. Ber.* **87**, 971 (1954).

Perchlorpropionitril (1d)

a) *Aus dem Amid 3d*: 305 g **3d** werden mit 207 g $POCl_3$ 1 Stde. auf 100–115° erhitzt. Man tropft sodann vorsichtig 15 ccm Pyridin zu, kocht 3–4 Stdn. unter Rückfluß, gießt die noch heiße Lösung auf Eis und äthert aus. Das nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers verbleibende, schon sehr reine *Nitril* kann durch Sublimation bei 11 Torr (Badtemp. 90–110°) und Umkristallisation aus Methanol/Wasser gereinigt werden. Farblose, stechend riechende Nadeln vom Schmp. 150.5–151.5°. Rohausb. 260 g (92%).

C_3Cl_5N (227.3) Ber. C 15.85 H 0.00 Cl 77.99 N 6.16
Gef. C 16.03 H 0.26 Cl 77.22 N 6.55

b) *Aus dem Nitril 1e*: In 30 g **1e** leitet man unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe bei 150–160° trockenes Chlor ein. Das beim Abkühlen auf Raumtemp. erstarrende Reaktionsgemisch nimmt man in Äther auf. Reinigung wie bei a). Rohausb. 29 g (66%).

Perchlor-pentadien-(1.3)-säure-(5)-nitril (1f): 236 g **3f** und 102 g $POCl_3$ werden unter Feuchtigkeitsausschluß 3–4 Stdn. auf 100–110° erhitzt. Man gießt auf Eis und arbeitet wie bei **1d** (a) auf. Die Destillation liefert 200 g (91%) **1f** vom Sdp.₂₋₃ 76–78°. Aus wenig Petroläther (30–50°) farblose Kristalle vom Schmp. 46°.

C_5Cl_3N (251.3) Ber. C 23.88 H 0.00 N 5.57 Gef. C 24.08 H 0.25 N 5.53

β,β-Dichlor-äthylamin (2a): Zu einer Suspension von 7.8 g $LiAlH_4$ in 250 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren innerhalb von 2–3 Stdn. bei –20° die Lösung von 22 g **1a**²¹⁾ in 60 ccm Äther, rührt noch 1/4 Stde., versetzt mit 48 ccm gesätt. NaCl-Lösung, trennt die Ätherlösung ab und wäscht den Niederschlag mit Äther aus. Nach Trocknen der vereinigten Ätherlösungen mit Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels bei 200 Torr (Badtemp. 40–45°²²⁾) geht **2a** als gelbes Öl bei 60–64°/58 Torr über. Ausb. 1.2 g.

Hydrochlorid von 2a: Das beim Einleiten von HCl in die trockene Ätherlösung von **2a** erhaltene *Hydrochlorid* (46% Ausb.) kann durch Sublimation bei 11 Torr (150–160°) gereinigt werden. Aus absol. Äthanol farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 158–162° (zugeschmolzenes Röhrchen).

$C_2H_6Cl_2N_2Cl$ (150.5) Ber. C 15.97 H 4.02 Cl 70.70 N 9.32
Gef. C 16.22 H 4.11 Cl 69.93 N 9.64

N-[β,β-Dichlor-äthyl]-N'-phenyl-harnstoff: Aus **2a** und *Phenylisocyanat* in absol. Benzol. Farblose Blättchen, Schmp. 135–136° (aus Methanol/Wasser (2:1) oder Äthanol).

$C_9H_{10}Cl_2N_2O$ (233.1) Ber. C 46.37 H 4.33 Cl 30.43 N 12.02
Gef. C 46.58 H 4.52 Cl 30.65 N 12.30

β,β,β-Trichlor-äthylamin (2b): Die Lösung von 64.8 g **1b** in 100 ccm Äther wird innerhalb von 2–3 Stdn. unter intensivem Rühren und unter Eiskühlung zu einer Suspension von 13.8 g $LiAlH_4$ in 700 ccm absol. Äther getropft. Darauf wird 45 Min. weiter gerührt, mit 110 ccm gesätt. NaCl-Lösung zersetzt und wie bei **2a** aufgearbeitet. Die Destillation des dunkelroten Rohöls liefert 35 g (53%) farbloses **2b** vom Sdp.₂₀ 43°. n_D^{20} 1.4912.

$C_2H_4Cl_3N$ (148.4) Ber. C 16.19 H 2.71 Cl 71.66 N 9.44
Gef. C 16.60 H 2.85 Cl 70.92 N 9.71

Hydrochlorid von 2b: Analog **2a**-Hydrochlorid. Nach Sublimieren und Umkristallisieren aus absol. Äthanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 244–245° (Zers.).

$C_2H_5Cl_3N_2Cl$ (184.9) Ber. C 12.99 H 2.72 Cl 76.70 N 7.77
Gef. C 12.86 H 2.91 Cl 76.94 N 7.71

²¹⁾ *L. Bisschopinck*, Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 731 (1873); *W. Steinkopf*, ebenda 41, 2541 (1908).

²²⁾ Bei einer Badtemp. von 80–90° kam es zu einer heftigen Explosion.

N-[β , β , β -Trichlor-äthyl]-*N'*-phenyl-harnstoff: Aus **2b** und Phenylisocyanat in absol. Benzol, Schmp. 165—165.5° (aus 75-proz. Methanol).

$C_9H_9Cl_3N_2O$ (267.5) Ber. C 40.40 H 3.39 Cl 39.76 N 10.47
Gef. C 40.30 H 3.28 Cl 39.42 N 10.56

N-[β , β , β -Trichlor-äthyl]-benzamid: Aus **2b** mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Farblose, seidige Nadeln vom Schmp. 137—138° (aus Benzin 90—110°).

$C_9H_8Cl_3NO$ (252.5) Ber. Cl 42.12 N 5.54 Gef. Cl 41.86 N 5.55

N-[β , β , β -Trichlor-äthyl]-trichloracetamid: Aus **2b** und Trichloracetylchlorid wie zuvor. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 132.5—133.5° (aus Petroläther 90—110°).

$C_4H_3Cl_6NO$ (293.8) Ber. C 16.35 H 1.03 Cl 72.41 N 4.77
Gef. C 16.48 H 1.19 Cl 71.59 N 5.10

N-[β , β , β -Trichlor-äthyl]-perchlorpentadien-(1.3)-säure-(5)-amid: Aus **2b** mit Perchlorpentaadiensäurechlorid²³⁾ nach Schotten-Baumann. Nach Abdrücken auf Ton und Umkristallisieren aus Petroläther (50—70°) farblose Kristalle vom Schmp. 80—82°.

$C_7H_3Cl_8NO$ (400.7) Ber. C 20.98 H 0.76 Cl 70.79 N 3.49
Gef. C 21.39 H 1.05 Cl 70.70 N 3.12

β , β , γ -Trichlor-propylamin (**2c**): Zu 31.5 g **1c**¹⁰⁾ in 50 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb einer Stde. die Suspension von 7.6 g $LiAlH_4$ in 400 ccm Äther. Nach 2stdg. Rühren wird mit 50 ccm gesätt. NaCl-Lösung versetzt und, wie für **2a** beschrieben, aufgearbeitet. Die Destillation ergibt 21 g (69%) farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 68—69°. n_D^{20} 1.5019.

$C_3H_6Cl_3N$ (162.5) Ber. C 22.18 H 3.73 N 8.63 Gef. C 22.38 H 3.94 N 8.99

β , β , γ -Trichlor-propylharnstoff: Aus 2 g **2c**-Hydrochlorid und 0.88 g Kaliumcyanat in wenig Wasser. Farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 95—95.5° (aus Wasser mit A-Kohle oder Chloroform).

$C_4H_7Cl_3N_2O$ (205.5) Ber. C 23.38 H 3.44 Cl 51.77 N 13.64
Gef. C 23.52 H 3.53 Cl 51.96 N 14.15

N-[β , β , γ -Trichlor-propyl]-*N'*-phenyl-harnstoff: Aus **2c** mit Phenylisocyanat in absol. Benzol. Farblose Nadeln vom Schmp. 112° (aus Methanol/Wasser 1:1).

$C_{10}H_{11}Cl_3N_2O$ (281.5) Ber. C 42.68 H 3.94 Cl 37.78 N 9.95
Gef. C 42.95 H 3.83 Cl 37.88 N 10.11

N-[β , β , γ -Trichlor-propyl]-benzamid: Aus **2c** und Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Farblose Nadeln, Schmp. 126° (aus Benzin 90—110°).

$C_{10}H_{10}Cl_3NO$ (266.5) Ber. C 45.06 H 3.79 Cl 39.90 N 5.26
Gef. C 45.23 H 4.02 Cl 39.42 N 5.40

β , β , γ , γ -Pentachlor-propylamin (**2d**)

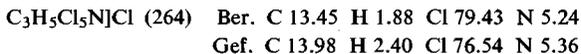
a) Aus Perchlorpropionsäureamid (**3d**): Die Lösung von 49 g **3d** in 250 ccm absol. Äther wird unter starkem Rühren und Eiskühlung innerhalb von 1½ Stdn. zu einer Suspension von 15.2 g $LiAlH_4$ in 260 ccm Äther gegeben. Man rührt dann 1 Stde. bei Raumtemp. und anschließend 9 Stdn. unter Rückfluß. Das unverbrauchte $LiAlH_4$ wird mit 95 ccm gesätt. NaCl-Lösung zersetzt und wie bei **2a** aufgearbeitet. Ausb. 14 g (31%) gelbes, widerwärtig riechendes Öl vom Sdp._{0.25–0.3} 26—28°; n_D^{20} 1.5210.

b) Aus Perchlorpropionitril (**1d**): In die Lösung von 45.5 g **1d** in 100 ccm absol. Äther wird unter Eiskühlung und intensivem Rühren die Aufschlammung von 7.6 g $LiAlH_4$ in 400 ccm

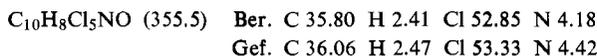
²³⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 (1960).

Äther im Verlaufe von 2 Stdn. eingetragen. Darauf wird noch $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 0° gerührt, durch Zugabe von 50 ccm gesätt. NaCl-Lösung zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die Vakuumfraktionierung liefert 19 g (41%) **2d** vom Sdp._{0.2} 25–27°.

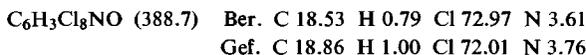
Hydrochlorid von 2d: Analog **2a**-Hydrochlorid. Farblose Kristalle vom Zers.-P. 226–229° (geschlossenes Röhrchen) nach Sublimation bei 0.05 Torr und Umkristallisation aus absol. Äthanol.



N-[$\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -Pentachlor-propyl]-benzamid: Aus **2d**, Benzoylchlorid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in äther. Lösung. Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 182–183° (aus Methanol/Wasser 2:1 und Ligroin 130–180°).

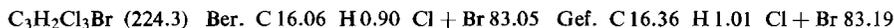


N-[$\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -Pentachlor-propyl]-trichloracrylsäureamid: Aus **2d** und Trichloracrylsäurechlorid nach Schotten-Baumann. Farblose Blättchen, Schmp. 132.5–133.5° (aus Methanol/Wasser 1:1 mit A-Kohle und Benzin 90–110°).

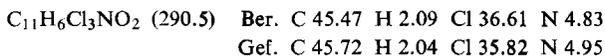


Gabrielsche Synthese von β,γ,γ -Trichlor-allylamin (2e)

a) *1.1.2-Trichlor-3-brom-propen-(1)* (**4**): 30 g β,γ,γ -Trichlor-allylalkohol²⁴⁾ und 50.5 g Phosphortribromid werden im Ölbad $\frac{1}{2}$ Stde. auf 185° erhitzt, wobei eine kräftige HBr-Entwicklung auftritt. Man gießt auf Eis, nimmt in Äther auf und wäscht mit Wasser. Nach Trocknen und Vertreiben des Lösungsmittels destillieren bei 67–68°/11 Torr 32 g (76%) **4** als stark tränenreizende Flüssigkeit über. n_D^{20} 1.5560.

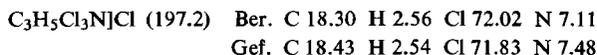


b) *1.1.2-Trichlor-3-phthalimido-propen-(1)*: 4.45 g **4** in 25 ccm Dimethylformamid und 4.1 g Kaliumphthalimid erhitzt man kurz auf dem Wasserbad, nimmt das Reaktionsgemisch in CHCl_3 auf und wäscht mit 40 ccm 0.25 *n* NaOH und Wasser aus. Der nach Trocknen und Abdampfen verbleibende gelbe, kristalline Rückstand wird mehrmals aus Methanol und Petroläther (90–110°) umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 114.5–115.5°. Rohausb. 5.7 g (99%).



β,γ,γ -Trichlor-allylamin (**2e**): 68 g *1.1.2-Trichlor-3-phthalimido-propen-(1)* werden in 460 ccm Methanol mit 12.5 g 94-proz. Hydrazinhydrat eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Man versetzt mit 250 ccm Wasser, destilliert den Alkohol i. Vak. ab und erhitzt mit 300 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. zum Sieden. Vom Phthalhydrazid wird dann in der Kälte abfiltriert, das Filtrat i. Vak. stark eingeeengt und unter Kühlung überschüss. 6*n* NaOH zugegeben. Man nimmt in Äther auf, trocknet und zieht den Äther ab. Die Fraktionierung des braunen Rohöls ergibt 21 g (69%) **2e** vom Sdp.₁₁ 63–64°.

Hydrochlorid von 2e: Aus **2e** und Chlorwasserstoff in äther. Lösung. Farblose Kristalle (nach Sublimation bei 0.01 Torr und Umkristallisation aus absol. Äthanol) vom Zers.-P. 204–208° (zugeschmolzenes Röhrchen).



²⁴⁾ A. Roedig und E. Degener, Chem. Ber. **86**, 1476 (1953).

β,γ,γ-Trichlor-allylaminhydrochlorid durch Reduktion von Carbonsäurederivaten

a) Aus *Trichloracrylsäureamid* (**3e**): 7.9 g $LiAlH_4$ in 300 ccm absol. Äther werden unter Rühren und Eiskühlung mit der Lösung von 35 g **3e** in 200 ccm Äther tropfenweise versetzt. Man rührt noch 2 Stdn., läßt bei Raumtemperatur über Nacht stehen und zersetzt dann mit 50 ccm gesätt. NaCl-Lösung. Aufarbeitung wie bei **2a**. Aus der trockenen äther. Lösung von **2e** werden durch Einleiten von *Chlorwasserstoff* 12 g (30%) rohes **2e-Hydrochlorid** gewonnen.

b) Aus *Trichloracrylnitril* (**1e**): Zu der Suspension von 8.5 g $LiAlH_4$ in 350 ccm absol. Äther tropft man wie üblich innerhalb von 2–3 Stdn. 31.7 g **1e** in 100 ccm Äther. Dann wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° gerührt, mit 60 ccm gesätt. NaCl-Lösung hydrolysiert und wie bei **2a** aufgearbeitet. Beim Einleiten von *Chlorwasserstoff* in die äther. Lösung sind 19 g (48%) *Hydrochlorid* erhältlich.

β,γ,γ-Trichlor-allylharnstoff: Aus 1.2 g **2e-Hydrochlorid** und 0.8 g *Kaliumcyanat* in wenig Wasser. Farblose, silbrig glänzende Nadeln, Schmp. 146–147.5° (aus Wasser unter Zusatz von A-Kohle).

$C_4H_5Cl_3N_2O$ (203.5) Ber. C 23.61 H 2.48 Cl 52.28 N 13.77
Gef. C 23.23 H 2.74 Cl 52.31 N 13.95

N-[β,γ,γ-Trichlor-allyl]-N'-phenyl-harnstoff: Aus **2e** mit *Phenylisocyanat* in absol. Benzol. Farblose Nadeln, Schmp. 161.5–162.5° (aus Methanol).

$C_{10}H_9Cl_3N_2O$ (279.5) Ber. C 42.96 H 3.25 Cl 38.05 N 10.02
Gef. C 42.88 H 3.17 Cl 37.59 N 10.12

N-[β,γ,γ-Trichlor-allyl]-benzamid: Aus **2e** und *Benzoylchlorid* nach Schotten-Baumann. Farblose Nadeln, Schmp. 124–125° (aus CCl_4 oder Benzin 90–110°).

$C_{10}H_8Cl_3NO$ (264.5) Ber. C 45.40 H 3.05 Cl 40.21 N 5.30
Gef. C 45.49 H 3.35 Cl 40.21 N 5.31

Gabrielsche Synthese von 1.1.2.3.4-Pentachlor-5-amino-pentadien-(1.3) (2f)

a) *1.1.2.3.4-Pentachlor-5-phthalimidopentadien-(1.3)*: Zu 51.9 g ²⁵⁾ in 160 ccm Dimethylformamid gibt man unter kräftigem Rühren anteilweise 30.5 g *Kaliumphthalimid* und erhitzt 10 Min. auf dem Wasserbad. Anschließend wird in $CHCl_3$ aufgenommen, mit Wasser und 0.25 n NaOH gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel bei 20–25°/125 Torr abdestilliert. Aus dem dunkelbraunen, schmierigen Rückstand erhält man durch Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Petroläther (50–70°) und Essigester farblose, harte Kristalle vom Schmp. 130.5–131.5°. Rohausb. 28 g (44%).

$C_{13}H_6Cl_5NO_2$ (385.5) Ber. C 40.50 H 1.56 Cl 46.00 N 3.64
Gef. C 40.78 H 1.49 Cl 45.28 N 3.76

b) *1.1.2.3.4-Pentachlor-5-amino-pentadien-(1.3) (2f)*: 17.1 g *Pentachlorphthalimidopentadien* und 3.4 g 94-proz. *Hydrazinhydrat* werden in 180 ccm Methanol 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Man versetzt mit 75 ccm Wasser, destilliert den Alkohol i. Vak. ab und kocht mit 70 ccm konz. *Salzsäure* 1 Stde. unter Rückfluß. Das Filtrat der erkalteten Suspension wird zur Trockne eingedampft und das Aminhydrochlorid mit Eiswasser aus dem Rückstand herausgelöst. Dann macht man unter Eiskühlung mit 6 n NaOH stark alkalisch, äthert mehrmals aus, trocknet mit Na_2SO_4 und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Die Fraktionierung ergibt 4.5 g **2f** (40%) vom Sdp._{0,08} 66–68°. n_D^{20} 1.5660.

Hydrochlorid von 2f: Aus **2f** und *Chlorwasserstoff* in absol. Äther. Farblose Blättchen (nach Sublimation bei 0.2 Torr und Umkristallisation aus wenig absol. Äthanol) vom Schmp. 207–209° (zugeschmolzenes Röhrchen).

$C_5H_5Cl_5N]Cl$ (291.8) Ber. C 20.59 H 1.73 Cl 72.90 N 4.80
Gef. C 20.91 H 1.94 Cl 72.44 N 4.99

²⁵⁾ A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **659**, 1 (1962).

1.1.2.3.4-Pentachlor-5-benzamino-pentadien-(1.3): Durch Umsetzung von **2f** mit *Benzoylchlorid* nach Schotten-Baumann. Farblose Nadeln, Schmp. 173–174° (aus Ligroin 130–180° und 90-proz. Äthanol).

$C_{12}H_8Cl_5NO$ (359.5) Ber. C 40.09 H 2.25 Cl 49.32 N 3.89
Gef. C 40.53 H 2.41 Cl 48.88 N 3.87

1.1.2.3.4-Pentachlor-5-[ω -phenyl-ureido]-pentadien-(1.3): Aus **2f** und *Phenylisocyanat* in absol. Benzol. Farblose Nadeln, Schmp. 174–175° (aus 80-proz. Äthanol).

$C_{12}H_9Cl_5N_2O$ (374.5) Ber. C 38.48 H 2.43 Cl 47.34 N 7.48
Gef. C 38.53 H 2.49 Cl 46.62 N 7.72

*Zersetzung von β,γ,γ -Trichlor-allylamin (**2e**)*: 20 g frisch dest. **2e** werden drei Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die zunächst farblose Flüssigkeit färbt sich unter Verharzung rasch gelb, rot und schließlich schwarzbraun. Man extrahiert mit Wasser und dampft zur Trockne ein. Durch Subl. des Rückstandes bei 0.01 Torr erhält man 6.5 g *2e-Hydrochlorid*.

*Zersetzungsdestillation von $\beta,\beta,\gamma,\gamma,\gamma$ -Pentachlor-propylamin (**2d**)*: Die Destillation von 12 g **2d** bei 84°/12 Torr ergibt ca. 1 g *Tetrachlorpropenylamin 6*, das rasch mit *Phenylisocyanat* in Benzol umgesetzt wird. Farblose Kristalle vom Schmp. 137.5–138.5° (aus 75-proz. Methanol und Äthanol/Wasser 2:1 mit A-Kohle).

$C_{10}H_8Cl_4N_2O$ (314) Ber. C 39.70 H 3.22 Cl 43.25 N 9.22
Gef. C 38.54 H 3.18 Cl 44.46 N 8.92

Bestimmung der Basenkonstanten: Die Basenkonstanten wurden nach dem Verfahren der hälftigen Titration²⁶⁾ potentiometrisch bestimmt. Eine direkte Messung durch Titration von wäßr. Aminlösungen mit Säuren ist nur bei den stärker basischen Aminen möglich, da der pH-Sprung im Äquivalenzpunkt sonst zu klein ist. Deshalb wurden die sehr schwach basischen Amine in Form ihrer Hydrochloride mit Natronlauge titriert und die K_B -Werte in der üblichen Weise aus den K_S -Werten der korrespondierenden Säuren berechnet. Jeweils 100 bis 150 mg Amin (**2c** und β -Chlor-äthylamin²⁷⁾) bzw. Aminhydrochlorid (**2a–f** und β,β,β -Trifluor-äthylamin²⁸⁾) in etwa 60 ccm dest. kohlenstofffreiem Wasser wurden mit $n/10$ HCl bzw. $n/10$ NaOH titriert. Zur pH-Messung diente ein „Knick-pH-meter“ mit Glaselektrode.

²⁶⁾ S. J. Angyal und C. L. Angyal, J. chem. Soc. [London] 1952, 1461; A. P. Gray, J. Amer. chem. Soc. 77, 5930 (1955); Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/2, S. 166, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1955.

²⁷⁾ G. W. Raiziss und L. W. Clemence, J. Amer. chem. Soc. 63, 3125 (1941).

²⁸⁾ E. J. Bourne, S. H. Henry, C. E. M. Tatlow und J. C. Tatlow, J. chem. Soc. [London] 1952, 4014.