

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Lund (Schweden)

Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlorhydrine und Ammoniak oder Amine

I. Der Reaktionsmechanismus

Von **Lennart Smith**

Unter Mitwirkung von **Torsten Nilsson**

(Eingegangen am 14. Dezember 1941)

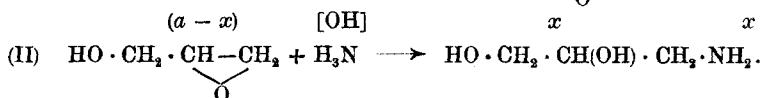
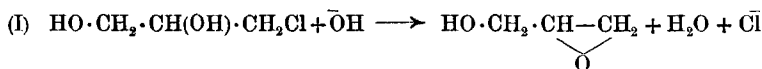
Die Einwirkung von Ammoniak oder Amine auf Chlorhydrine ist eine bekannte Darstellungsweise für Oxyamine. Man könnte deshalb auch glauben, daß bei dieser Reaktion eine direkte Substitution des Chloratoms durch ein stickstoffhaltiges Radikal stattfinde. Indessen können die Chlorhydrine bei solchen Synthesen meistens durch die den Chlorhydrinen entsprechenden Alkylenoxyde ersetzt werden, wodurch gezeigt wird, daß Oxyamine jedenfalls auch durch Addition des Ammoniaks (Amins) an Oxyde gebildet werden können.

Man kann sich also die Frage stellen: können die Oxyamine sowohl durch Substitution als durch Addition entstehen oder ist der erwähnte Substitutionsvorgang nur scheinbar und als eine Stufenreaktion zu deuten, bei welcher die erste Stufe die Bildung eines Alkylenoxyds ausmacht. In einer verdünnten Ammoniak-(Amin-)lösung, wo die Konzentration des Ammoniaks vielleicht 100-mal größer als diejenige des Hydroxylions ist, scheint indessen die Möglichkeit einer direkten Substitution nicht ausgeschlossen.

Wir haben diese Frage durch Bestimmungen von Reaktionsgeschwindigkeiten zu beantworten versucht: einerseits mit α -Glycerinmonochlorhydrin, anderseits mit den beiden Alkylenoxyden Glycerynglycid und Epichlorhydrin. Außer Ammoniak kam bei diesen orientierenden Versuchen nur ein primäres Amin, nämlich α -Phenyläthylamin, zur Verwendung.

Glycerin- α -monochlorhydrin

Es hat sich herausgestellt, daß in verdünnter wässriger Lösung eine Stufenreaktion vorliegt. Wenn a und b die Anfangskonzentrationen von Chlorhydrin, bzw. Ammoniak bedeuten, und x die Chlorionenkonzentration zur Zeit t (Minuten), hat man also:



Die Reaktion (II) brauchen wir indessen nicht zu berücksichtigen, auch in dem Falle, daß sie nicht sehr viel langsamer als (I) verläuft, wenn wir nämlich die Reaktion durch Chlorionenbestimmungen verfolgen. Zwar wird durch (II) Ammoniak verbraucht, da aber das gebildete Oxyamin eine Base von etwa derselben Stärke wie Ammoniak ist, wird die Hydroxylionenkonzentration hierdurch kaum beeinträchtigt.

Nach (I) haben wir:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot [\text{OH}].$$

Nehmen wir an, um eine einfache Lösung zu erzielen, daß OH zwischen zwei benachbarten Intervallen (t_1 und t_2) konstant ist ($[\text{OH}]_{1,2}$), bekommt man:

$$k(t_2 - t_1) = \frac{1}{[\text{OH}]_{1,2}} \int_{t_1}^{t_2} \frac{dx}{a-x} = \frac{1}{[\text{OH}]_{1,2}} \ln \frac{a-x_1}{a-x_2}.$$

Man hat weiter:

$$[\text{H}_4\text{N}]^+ = x + [\text{OH}]; \quad [\text{H}_3\text{N}] = (b-x)^1$$

und, da die Diss.-Konstante des Ammoniaks $1,8 \cdot 10^{-5}$ ist, bekommt man:

$$[\text{OH}] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot (b-x) + \frac{x^2}{4}} - \frac{x}{2},$$

oder für größere x -Werte, da $[\text{H}_4\text{N}]$ gleich x gesetzt werden kann:

$$[\text{OH}] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{b-x}{x}.$$

$[\text{OH}]_{1,2}$ wird als Mittel zwischen $[\text{OH}]$ bei t_1 und $[\text{OH}]$ bei t_2 berechnet. Die x -Werte wurden durch Chlorbestimmungen nach Volhard ermittelt.

¹⁾ Genauer: $(b-x-[\text{OH}])$; hier nicht berücksichtigt.

Die errechneten Koeffizienten zeigen daß (I) eine Reaktion zweiter Ordnung darstellt. Ich führe einen Auszug aus einer Tabelle an; die Konstanten (k) sind Mittelwerte mehrerer Messungen; $a = 0,02877$; $b = 0,1175$; Temp. 20° ¹⁾; $\frac{x}{a} \cdot 100 =$ prozentische Umsetzung.

Tabelle 1

Zeit	$\frac{1}{2}$	1	2,08	3	5	7	9	12	15	26 Std.
$\frac{x}{a} \cdot 100$	11	17	25	31	39	45	51	56	66	72
k	5,64	5,37	5,62	5,58	5,76	6,19	5,76	5,61	5,21	5,56

Mittel: $k = 5,63 \pm 0,08$ (Zeit in Minuten). Eine andere Serie ($a = 0,04$; $b = 0,099$) gab $k = 5,84 \pm 0,12$ mit ein wenig steigender Tendenz. Die Übereinstimmung ist genügend. Die benutzte vereinfachte Differentiationsmethode kann keine größere Genauigkeit geben. — Eine Serie bei 40° ergab $k = 58,0$.

Vergleicht man nun diejenigen Geschwindigkeitskonstanten, welche die Reaktion zwischen Alkali und Glycerinmonochlorhydrin gibt, mit den hier mit Ammoniak erhaltenen, findet man eine überraschend gute Übereinstimmung. Aus Versuchen bei 18° und 25° ²⁾ wird berechnet $k_{20} = 6,07$; k_{40} beträgt ³⁾ 62,0. Auch hierdurch wird also der übereinstimmende Reaktionsmechanismus in beiden Fällen dargelegt.

Aus dem Obenstehenden muß man weiter schließen, daß bei Austausch von Ammoniak gegen ein Amin der Geschwindigkeitskoeffizient unverändert bleiben soll. Diesbezügliche Versuche wurden bisher nur mit α -Phenyläthylamin ($C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$) und in genau derselben Weise wie mit Ammoniak ausgeführt. Sie ergaben Geschwindigkeitskoeffizienten von guter Konstanz bis auf 60% — Umsetzung des Chlorhydrins; in einer Serie: $k = 5,3$; in einer anderen $k = 5,9$ ⁴⁾.

¹⁾ Wie in allen Messungen in dieser Arbeit.

²⁾ Smith u. Lindberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 515 (1931).

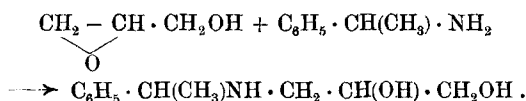
³⁾ Smith, Z. physik. Chem. **94**, 717 (1920).

⁴⁾ Die Dissoziationskonstante desamins wurde elektrometrisch zu $k = 2,5 \cdot 10^{-5}$ bestimmt.

Die sehr gute Übereinstimmung mit den Koeffizienten bei Ammoniak kann ein Zufall sein. Das Resultat hängt von der Größe des Diss.-Konstanten der Base ab, deren Bestimmung eine ziemlich erhebliche Unsicherheit in sich schließt. Die erste Reaktionsstufe ist jedenfalls bei beiden Stoffen dieselbe.

Glyceringlycid

Eine Vorstellung von der Größenordnung der Geschwindigkeit der Reaktion (II) gewannen wir durch Verwendung von optisch aktivem Phenäthylamin¹⁾, indem wir die Drehungsänderung in Mischungen von Glyceringlycid und Amin beobachteten. In diesen Mischungen vollzieht sich hauptsächlich folgende Reaktion²⁾:



Verwendet man das Amin in Überschuß, steigt die beobachtete Drehung während der Reaktion und bleibt bei einem konstanten Endwert stehen. Bei Überschuß an Glycid steigt zwar auch die Drehung anfangs, erreicht indessen ein Maximum und fängt schließlich an abzunehmen. Die Erklärung für diesen Unterschied ist ja darin zu suchen, daß im letzten Falle die sekundäre Reaktion zwischen nicht in Reaktion getretenem Glycid und dem gebildeten Oxyamin auch nach dem Abschluß der primären Reaktion fortsetzen kann, während im ersten Falle das Glycid bald vollständig in der primären Reaktion verbraucht wird. Nur bei genügendem Überschuß an Amin kann die Enddrehung als eine Summe von nur zwei Komponenten, nämlich dem resistierenden Phenäthylamin und dem gebildeten sekundären Oxyamin, angenommen werden, was eine Voraussetzung für die Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten ist.

In den Versuchen zu Tab. 2 befand sich das Amin (b) in Überschuß gegenüber das Glycid (a): $a = 0,182$ $b = 0,260$; $\alpha_0 = 1,61^\circ$; $\alpha_\infty = 2,91^\circ$. Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde nach dem bimol. Schema aus den Drehungen berechnet; Zeit in Minuten.

¹⁾ J. M., Lovén, J. prakt. Chem. [2] 72, 307 (1905).

²⁾ Vgl. L. u. E. Knorr, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 750 (1899).

Tabelle 2

$\frac{x}{a} \cdot 100$	17	24	35	49	57	65	
$k \cdot 100$	1,27	1,28	1,30	1,36	1,42	1,43	Mittel: $1,33 \cdot 10^{-2}$

Die molekulare Drehung des Phenäthylamins ist $6,20^\circ$. Diejenige des gebildeten Oxyamins wird aus dem obigen Versuche zu $13,30^\circ$ berechnet. Aus diesen Werten erhielten wir dann die Enddrehung in der folgenden Versuchsserie (Glycid in Überschuß): $\alpha = 0,363$; $b = 0,208$; $\alpha_0 = 1,30^\circ$; $\alpha_\infty(\text{ber.}) = 2,78^\circ$.

Tabelle 3

$\frac{x}{a} \cdot 100$	24	34	48	62	68	72	
$k \cdot 100$	1,38	1,41	1,43	1,39	1,38	(1,31)	Mittel: $1,39 \cdot 10^{-2}$

Es scheint also berechtigt anzunehmen daß die aus den beobachteten Drehungsänderungen berechnete Konstante wirklich ein Maß der Geschwindigkeit ist, mit welcher Phenäthylamin sich an Glyceringlycid addiert.

Eine Möglichkeit die Reaktion zwischen Ammoniak und Glyceringlycid messend zu verfolgen sahen wir in dem Umstand daß das hierbei gebildete 1-Amino-2,3-dioxypropan einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt hat¹⁾, während Ammoniak sich sehr leicht aus einer Lösung entfernen läßt. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei Vakuumdestillation (Wasserpumpe) einer etwa 0,05-n-Ammoniaklösung in einem zweckmäßigen Apparate bei 20° nach 2 Minuten das Ammoniak bis zu etwa $\frac{3}{4}$ entfernt ist und daß nach 10 Minuten nur etwa 1% des Ammoniaks übrig ist. Da die Addition des Ammoniaks noch langsamer als diejenige des Phenäthylamins verläuft, spielt die kleine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Endpunktes der Reaktion gar keine Rolle.

In den Versuchen zu Tab. 4 war die Konzentration des Glycids (α) = 0,0351, des Ammoniaks 0,0554. Zeit in Minuten.

¹⁾ Knorr, a. a. O.

Tabelle 4

$\frac{x}{a} \cdot 100$	7	12	21	28	32	39	
$k \cdot 10^3$	3,8	3,9	3,8	3,8	3,8	3,6	Mittel: $3,8 \cdot 10^{-3}$

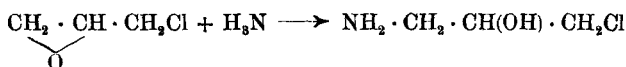
Die Konstanz ist bis zu etwa 40% der Umsetzung (auf das Glycid berechnet) tadellos, dann fangen die Koeffizienten an abzunehmen, was in derselben Weise wie oben dem Einsetzen einer sekundären Reaktion zuzuschreiben ist. Diese Reaktion macht sich indessen hier mehr bemerkbar, weil Ammoniak etwa dreimal langsamer an Glycid addiert wird als Phenäthylamin, während die in beiden Fällen stattfindenden sekundären Reaktionen wahrscheinlich etwa gleich schnell verlaufen.

Eine andere Serie ergab (bis zu 35% Umsetzung) $k = 3,65 \cdot 10^{-3}$, danach 3,2 (41%), 2,9 (46%) usw.

Die Tatsache daß Ammoniak viel langsamer addiert wird als Phenäthylamin ist sehr interessant und verdient näher untersucht zu werden. Immerhin spaltet doch Ammoniak seinerseits den Glycidring viel leichter auf als Wasser dies tut. Die Geschwindigkeitskonstante der sogenannten „spontanen“ (von Wasserstoff- und Hydroxylion nicht katalysierten) Wasseraddition des Glycids ist (bei 25°) etwa 10^{-5} ,¹⁾ und die hydroxylionenkatalysierte Addition ist in verdünnter Ammoniaklösung etwa gleich groß. Eine Wasseraddition kann daher die hier untersuchten Reaktionen nicht stören.

Epichlorhydrin

Wenn Ammoniak sich an diesen Stoff addiert, vollzieht sich anfangs wahrscheinlich hauptsächlich folgende Reaktion:



Daneben wird vermutlich die isomere α -Oxy- β -aminoverbindung in geringerer Menge gebildet. Die erstgenannte Isomere reagiert wahrscheinlich — im Gegensatz zu Epichlorhydrin selbst — sehr schnell mit Alkali unter Abspaltung von Chlor-

¹⁾ G. Wode, Diss. Lund 1936.

ionen und Bildung eines Aminoglycids, die letztgenannte wahrscheinlich etwas langsamer¹⁾).

Es wurde versucht die für die Kinetik nötige Methode auf die leichte Zerstörbarkeit des Reaktionsproduktes durch Alkali zu gründen. Die Proben der Reaktionslösung wurden in überschüssiges 1-n-Alkali einpipettiert, darin 5 Minuten stehen gelassen, wonach mit Salpetersäure angesäuert wurde und das freigemachte Chlor nach Volhard titriert. Eine Korrektion wurde angebracht für diejenige Chlormenge, die das Epichlorhydrin selbst in der alkalischen Lösung abgibt.

Die Methode ist genügend sicher in Betracht des Umstandes daß bei der Reaktion des Epichlorhydrins mit Ammoniak (oder Amine) noch mehr Stufenreaktionen möglich sind als beim Glycid. Nennen wir die Komponenten in der Reaktionsgleichung oben A, B und C, so kann nicht nur A mit B reagieren (erste Stufe) und dann (wie oben) C mit A, sondern auch B mit C, wodurch auch Aminoglycid gebildet wird usw. Man kann daher voraussehen, daß konstante Koeffizienten nur im Anfangsstadium der Reaktion und bei genügendem Überschuß an Ammoniak erhalten werden können. Ob die Koeffizienten im Verlaufe der Reaktion steigen oder fallen sollen, darüber kann man keine Voraussagen machen. Es soll vielleicht bemerkt werden, daß die Reaktion $B + C$ wegen der benutzten Bestimmungsmethode hier in erster Hand nur insofern einwirkt, das Ammoniak durch sie extra verbraucht wird.

In den Versuchen zu Tab. 5 war die Konzentration des Epichlorhydrins $(a) = 0,0325$, des Ammoniaks $0,0494$. Zeit in Minuten.

Tabelle 5

$100 \cdot \frac{x}{a}$	11	15	19	26	36	60
$k \cdot 100$	1,82	1,85	1,90	1,93	2,05	2,38

Der Koeffizient zu $t = 0 (k_0)$ wurde graphisch bestimmt: $k_0 = 1,75 \cdot 10^{-2}$. Das Resultat wurde in einer anderen Serie bestätigt.

¹⁾ Siehe Smith u. Platon, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 3143 (1922).

In derselben Weise wurde Bestimmungen mit Phenyläthylamin ausgeführt. In Tab. 6 ist die Epichlorhydrinkonzentration (a) = 0,0306, die Aminkonzentration = 0,0410.

Tabelle 6

$\frac{x}{a} \cdot 100$	14	26	33	44
$k \cdot 100$	5,0	4,9	4,7	4,5

Der extrapolierte Wert für k_0 beträgt $5,1 \cdot 10^{-2}$, also auch hier etwa 3mal größer als für Ammoniak. Eine zweite Serie ergab $k_0 = 5 \cdot 10^{-2}$.

Beim Vergleich der hier erhaltenen Werte mit denjenigen beim Glycid gefundenen ergibt sich, daß Epichlorhydrin sowohl Ammoniak als Phenäthylamin etwa 4mal schneller addiert als Glycid dies tut. Vergleicht man wiederum die spontane Wasseraddition von Epichlorhydrin und Glycid¹⁾ untereinander findet man auffallenderweise daß die Konstante des Epichlorhydrins auch hier etwa 4mal größer ist als diejenige des Glycids.

¹⁾ G. Wode, a. a. O.