

Zur Kinetik der Reaktion zwischen 1,3-Dichlorpropen und Ammoniak

Von G. GEISELER, P. HERRMANN und W. SIEMANN

Mit 2 Abbildungen

Dr.-Ing. Karl Smeykal zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

1,3-Dichlorpropen reagiert mit Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Bildung des primären, sekundären und tertiären Chlorpropenylamins sowie des quaternären Ammoniumsalzes. Die mengenmäßige Zusammensetzung hängt vom Molverhältnis 1,3-Dichlorpropen/Ammoniak ab. Kinetische Untersuchungen bei 50°C ergaben, daß alle 4 Teilreaktionen der Reaktionsfolge nach Zeitgesetzen 2. Ordnung verlaufen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch ein numerisches Iterationsverfahren ermittelt; sie hängen ab von der Chlorionenkonzentration und der Konzentration der basischen Komponenten des Systems. Ammoniak reagiert mit Dichlorpropen etwa 10mal langsamer als die Chlorpropenylamine. Die Ergebnisse sprechen für einen S_N2 -Mechanismus.

Bei der technischen Herstellung von Allylchlorid durch thermische Chlorierung von Propylen entstehen in beträchtlichem Maße höherchlorierte Verbindungen, hauptsächlich 1,2-Dichlorpropan und die beiden stereoisomeren 1,3-Dichlorpropene. Im Rahmen von Untersuchungen über ihre Reaktionsfähigkeit wurde die Kinetik der Umsetzung des trans-1,3-Dichlorpropens mit Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Lösung untersucht.

Experimentelles

Herstellung der Substanzen und qualitative Untersuchungen

Das trans-1,3-Dichlorpropen (Kp.: 112°C) wurde durch fraktionierte Destillation der Nebenprodukte der Allylchloridherstellung über eine etwa 1 m lange Füllkörperkolonne gewonnen. Die gaschromatographische Überprüfung der Reinheit des Dichlorpropens ergab nur geringe Verunreinigungen von etwa 1–2% an cis-1,3-Dichlorpropen. Durch Umsetzung von Dichlorpropen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 60°C in einer Stahlbombe und fraktionierte Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes konnten 3 Verbindungen isoliert werden, die durch die HINSBERG-Probe, Elementaranalyse und Äquivalentgewichts-

bestimmung (Titration mit Säure) als primäres, sekundäres und tertiäres Chlorpropenylamin identifiziert wurden; die Amine waren durch folgende Daten gekennzeichnet:

$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH=CHCl}$	$K_{p,6}$: 30—35°C	p-Toluolsulfonamid	Fp.: 90°C
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{—CH=CHCl})_2$	$K_{p,4}$: 107—109°C	Pikrat	Fp.: 152°C
$\text{N}(\text{CH}_2\text{—CH=CHCl})_3$	$K_{p,3}$: 120°C	Pikrat	Fp.: 160°C.

Alle 3 Amine zeigten keine meßbare Reaktion mit Ammoniak, d. h. das am olefinischen C-Atom gebundene Cl-Atom reagiert unter den gewählten Bedingungen nicht mit Ammoniak. Weiterhin wurde festgestellt, daß das tertiäre Amin mit Dichlorpropen zum quaternären Ammoniumsalz weiterreagiert. Eine merkliche Hydrolyse oder Alkohololyse des Dichlorpropens konnte unter den verwendeten Bedingungen nicht festgestellt werden.

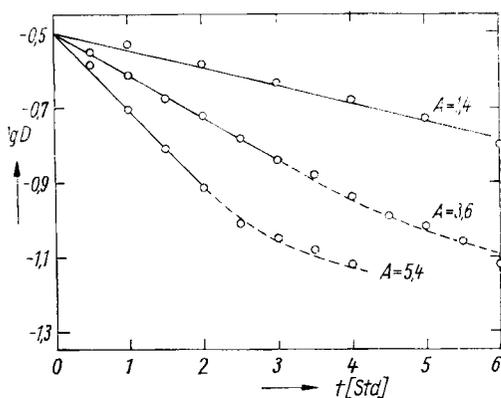


Abb. 1. Aminolysegeschwindigkeit des trans-Dichlorpropens bei verschiedenen Anfangskonzentrationen an Ammoniak [A in mol/l; Temp. 50°C]

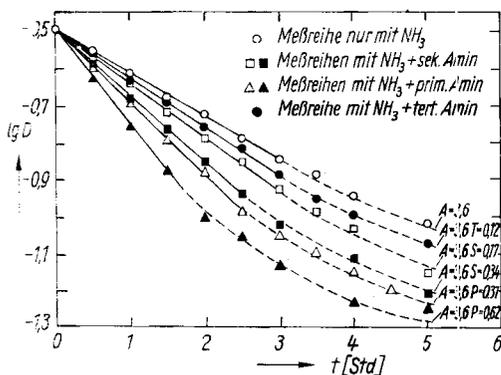


Abb. 2. Aminolysegeschwindigkeit des trans-Dichlorpropens bei gleicher Anfangskonzentration an Ammoniak und verschiedenen Aminzusätzen [A, P, T und S in mol/l; Temp. 50°C]

Kinetische Messungen

Da es nicht möglich war, die 3 entstehenden Amine nebeneinander hinreichend genau quantitativ zu bestimmen, wurde der Reaktionsverlauf durch Titration des bei der Reaktion entstehenden ionogenen Chlors verfolgt. Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der 3 Folgereaktionen wurden Meßreihen durchgeführt, bei denen zum Reaktionsgemisch Ammoniak-Dichlorpropen zusätzlich primäres, sekundäres bzw. tertiäres Amin zugesetzt worden war; eine vergleichbare direkte Untersuchung der Reaktion von Amin mit Dichlorpropen ohne Ammoniak war nicht sinnvoll, da ein Einfluß der Ammoniakkonzentration auch auf diese Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten war.

Als Lösungsmittel wurde wäßriger Äthylalkohol (67 Vol.-%) benutzt, weil die Reaktion in diesem Lösungsmittel am schnellsten verläuft und außerdem das Dichlorpropen darin löslich ist. Die Messungen wurden in abgeschmolzenen Bombenrohren aus Jenaer Glas durchgeführt. Das in der Reaktion gebildete ionogene Chlor wurde mit n/10 AgNO_3 -Lösung potentiometrisch titriert. Die Reaktionstemperatur betrug bei allen Messungen 50°C, die Dichlorpropenkonzentration 0,33 mol/l; die Konzentration des Ammoniaks wurde von 1,4 mol/l bis 5,4 mol/l variiert, die Amine wurden in Konzen-

trationen von 0,12 bis 0,34 mol/l zugesetzt. Da Ammoniak stets in großem Überschuß vorlag, war — wenigstens in 1. Näherung — ein pseudomonomolekularer Verlauf der Reaktion zu erwarten. Wie aus Abb. 1 und 2 zu ersehen ist, ergibt die Abhängigkeit des Logarithmus der Dichlorpropenkonzentration von der Zeit Geraden, die allerdings gegen Reaktionsende eine zunehmende Krümmung zeigen. Meßreihen mit verschiedener Anfangskonzentration an Dichlorpropen ergeben Geraden gleicher Steigung. Orientierende Messungen mit Chlorwasserstoffzusatz zeigten, daß die Primärreaktion nur unwesentlich, die Folgereaktionen jedoch beträchtlich durch Chloridionen gehemmt werden.

Auswertung der kinetischen Messungen

Aus den experimentellen Ergebnissen folgt, daß die Reaktion ohne nennenswerte Nebenreaktionen nach folgendem Reaktionsschema verläuft:

1. $\text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl} \rightarrow \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl} + \text{HCl}$
2. $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl} + \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl} \rightarrow \text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl})_2 + \text{HCl}$
3. $\text{NH}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl})_2 + \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl} \rightarrow \text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl})_3 + \text{HCl}$
4. $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl})_3 + \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CHCl} \rightarrow [\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHCl})_4]^+ \text{Cl}^-$

Für dieses Reaktionssystem kann man das allgemeine Zeitgesetz

$$-\frac{dD}{dt} = k_1'' D A^n + k_2'' D P^m + k_3'' D S^o + k_4'' D T^p \quad (1)$$

bzw.

$$-2,303 \frac{d \lg D}{dt} = k_1'' A^n + k_2'' P^m + k_3'' S^o + k_4'' T^p \quad (2)$$

formulieren (D Konzentration an $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$; A Konzentration an NH_3 ; P, S, T Konzentrationen des prim., sek. bzw. tert. Amins; m, n, o und p die zugehörigen Ordnungen; Q Konzentration des quart. Ammoniumsalzes).

Für den Konzentrationsverlauf der Reaktionsprodukte gilt entsprechend

$$\frac{dP}{dt} = k_1'' D A^n - k_2'' D P^m \quad (3)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_2'' D P^m - k_3'' D S^o \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt} = k_3'' D S^o - k_4'' D T^p \quad (5)$$

$$\frac{dQ}{dt} = k_4'' D T^p \quad (6)$$

Diese Differentialgleichungen lassen sich nicht geschlossen integrieren. Bisherige Arbeiten¹⁾²⁾ zur Auswertung von Folgereaktionssystemen sind entweder nur auf Folgereaktionen 1. Ordnung anwendbar oder führen bei mehr

¹⁾ A. A. FROST u. R. G. PEARSON, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Kapitel 8. Verlag Chemie, Weinheim 1964.

²⁾ H. J. G. HAYMAN u. B. PERLMUTTER-HAYMAN, Bull. Res. Council Israel Sect. A, 8 A, 95 (1959).

als zweigliedrigen Reaktionssystemen zu sehr komplizierten, nicht mehr auswertbaren Gleichungen. Es war deshalb notwendig, speziell für das hier vorliegende Reaktionssystem ein Näherungsverfahren zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zu entwickeln.

Werden zu Reaktionsbeginn die Folgereaktionen vernachlässigt und in den Meßreihen mit Zusatz von Aminen deren Konzentrationen konstant gesetzt — da der Ammoniak in großem Überschuß vorhanden ist, kann dessen Konzentration bei allen Rechnungen als konstant angesehen werden —, so erhält man in 1. Näherung für die einzelnen Meßreihen aus Gl. (2) (die Symbole mit dem Index 0 bedeuten jeweils die entsprechenden Anfangskonzentrationen):

Nur Ammoniak:

$$-2,303 \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_A \approx k_1'' A^n \quad k_1'' \approx - \frac{2,303}{A^n} \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_A \quad (7)$$

Zusatz von primärem Amin:

$$-2,303 \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_{A+P} \approx k_1'' A^n + k_2'' P^m \quad k_2'' \approx - \frac{2,303}{P_0^m} \left[\left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_{A+P} - \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_A \right] \quad (8)$$

Zusatz von sekundärem Amin:

$$-2,303 \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_{A+S} \approx k_1'' A^n + k_3'' S^o \quad k_3'' \approx - \frac{2,303}{S_0^o} \left[\left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_{A+S} - \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_A \right] \quad (9)$$

Zusatz von tertiärem Amin:

$$-2,303 \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_{A+T} \approx k_1'' A^n + k_4'' T^p \quad k_4'' \approx - \frac{2,303}{T_0^p} \left[\left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_{A+T} - \left(\frac{d \lg D}{dt} \right)_A \right] \quad (10)$$

Die Gln. (7) bis (10) gestatten es, Näherungswerte der 4 Geschwindigkeitskonstanten aus der graphischen Darstellung von $\lg D/t$ zu ermitteln (vgl. Abb. 1–2), dazu wurden, weil die Näherungsgleichungen für den Reaktionsbeginn am besten erfüllt sind, die geradlinigen Teile der Kurven benutzt. Aus dem Vergleich der Steigungen der Geraden bei verschiedenen Konzentrationen des Ammoniaks bzw. des zugesetzten Amins folgt, daß die Reaktionsordnungen in bezug auf Ammoniak (n) und Amin (m, o, p) etwa den Wert 1 besitzen (vgl. auch Tab. 1). Das Zeitgesetz hat also die Form

$$- \frac{dD}{dt} = D [k_1'' A + k_2'' P + k_3'' S + k_4'' T]. \quad (11)$$

Zu einer exakten Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen der als Zwischenprodukte auftretenden Amine notwendig.

Es wäre möglich, diese Konzentrationen durch numerische Integration der Differentialgleichungen (3) bis (5) unter Verwendung der graphisch bestimmten Näherungswerte für die Konstanten zu berechnen; diese Rechnung

Tabelle 1

Graphisch bestimmte Näherungswerte für die Konstanten nach dem Zeitgesetz (11). (Konzentration in mol/l, Konstanten in l/mol s)

	$k_1'' \cdot 10^4$	P_0	$k_2'' \cdot 10^4$	S_0	$k_3'' \cdot 10^4$	T_0	$k_4'' \cdot 10^4$
A = 5,4	0,25	0,31	1,3	0,17	0,7	0,12	0,5
A = 3,6	0,21	0,31	1,7	0,17	1,1	0,12	0,9
A = 1,4	0,22	0,31	0,9	0,17	0,9	0,12	0,6

müßte jedoch mit besseren Näherungswerten der Konstanten mehrmals wiederholt werden. Genauere Werte erhält man jedoch, wenn man die Gl. (3) bis (5) mit Gl. (2) kombiniert und die experimentell bestimmten Dichlorpropenkonzentrationen benutzt. Für die Konzentration der Amine gilt dann:

$$\Delta P = - \left[\frac{k_1 A - k_2 P}{k_1 A + k_2 P + k_3 S + k_4 T} \right] \Delta D \quad P_t = P_0 + \sum_0^t (\Delta P) \quad (12)$$

$$\Delta S = - \left[\frac{k_2 P - k_3 S}{k_1 A + k_2 P + k_3 S + k_4 T} \right] \Delta D \quad S_t = S_0 + \sum_0^t (\Delta S) \quad (13)$$

$$\Delta T = - \left[\frac{k_3 S - k_4 T}{k_1 A + k_2 P + k_3 S + k_4 T} \right] \Delta D \quad T_t = T_0 + \sum_0^t (\Delta T). \quad (14)$$

Eine Abschätzung des Fehlers ergab, daß bei dieser Rechnung die durch die ungenauen Näherungswerte entstandenen Fehler schon bei Benutzung der graphisch bestimmten Konstanten unter den experimentellen Fehlern liegen.

Mit Hilfe der so berechneten Konzentrationen ist eine exakte Berechnung der 4 Geschwindigkeitskonstanten möglich. Das Zeitgesetz (11) lautet in integrierter Form:

$$2,303 (\lg D_0 - \lg D) = k_1'' A t + k_2'' \int P dt + k_3'' \int S dt + k_4'' \int T dt. \quad (15)$$

Die Konstanten können dann nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

Nur Ammoniak:

$$k_1'' = \frac{1}{A t} [2,303 (\lg D_0 - \lg D) - k_2'' \int P dt - k_3'' \int S dt - k_4'' \int T dt] \quad (16)$$

Zusatz von primärem Amin:

$$k_2'' = \frac{1}{\int P dt} [2,303 (\lg D_0 - \lg D) - k_1'' A t - k_3'' \int S dt - k_4'' \int T dt] \quad (17)$$

Zusatz von sekundärem Amin:

$$k_3'' = \frac{1}{\int S dt} [2,303 (\lg D_0 - \lg D) - k_1'' A t - k_2'' \int P dt - k_4'' \int T dt] \quad (18)$$

Zusatz von tertiärem Amin:

$$k_4'' = \frac{1}{\int T dt} [2,303 (\lg D_0 - \lg D) - k_1'' A t - k_2'' \int P dt - k_3'' \int S dt]. \quad (19)$$

Die in der rechten Seite dieser Gleichungen enthaltenen Integrale lassen sich aus den nach Gln. (12) bis (14) bestimmten Konzentrationen numerisch ermitteln. Durch wiederholte Berechnung unter Verwendung der letzten Näherungswerte kann eine sukzessive Annäherung an die wirklichen Konstanten erreicht werden, da die Glieder innerhalb der eckigen Klammern, die eine Konstante als Faktor enthalten, nur kleine Korrekturgrößen sind. Einige nach diesem Iterationsverfahren berechnete Konstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Durch Iteration bestimmte Konstanten nach der Gleichung (11)
(Konzentrationen in mol/l; Zeit in h; Konstanten in l/mol s)

t	$k_1'' \cdot 10^4$	$k_2'' \cdot 10^4$		$k_3'' \cdot 10^4$		$k_4'' \cdot 10^4$
	A = 3,6	A = 3,6 P ₀ = 0,31	A = 3,6 P ₀ = 0,62	A = 3,6 S ₀ = 0,17	A = 3,6 S ₀ = 0,34	A = 3,6 T ₀ = 0,12
0,5	0,23	2,6	1,9	1,8	1,6	3,9
1	0,23	2,1	1,8	1,6	1,5	2,8
1,5	0,21	2,1	1,6	1,3	1,1	1,7
2	0,18	1,9	1,6	0,9	0,9	1,2
2,5	0,16	1,9	1,7	0,5	0,8	0,9
3	0,17	1,5	1,3	0,4	0,8	0,9
3,5	0,15	1,2	0,9	0,2	0,3	0,6

Hierbei fällt auf, daß alle Konstanten gegen Ende der Reaktion stark absinken. Dieser Effekt wird nicht durch eine fehlerhafte Reaktionsordnung verursacht, da die Meßreihen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen sowohl an Dichlorpropen als auch an Ammoniak bzw. Amin die gleichen Konstanten ergeben (vgl. auch Tab. 1); es muß also eine reaktionshemmende Wirkung des als Reaktionsprodukt entstehenden Chlorwasserstoffes vorhanden sein, wie auch die Meßreihen mit Chlorwasserstoffzusatz gezeigt hatten. Diesem Umstand wurde durch einen empirischen Faktor im Zeitgesetz Rechnung getragen, das damit folgende Form annimmt:

$$-\frac{dD}{dt} = D [k_1' A + k_2' P + k_3' S + k_4' T] \frac{1}{1 - K(D_0 - D)} \quad (20)$$

Die Konstanten können dann nach dem folgenden analogen Iterationsverfahren berechnet werden:

Nur Ammoniak:

$$k_1' = \frac{1}{At} [2,303 (1 + K D_0) (\lg D_0 - \lg D) - K(D_0 - D) - k_2' \int P dt - k_3' \int S dt - k_4' \int T dt] \quad (21)$$

Zusatz von primärem Amin:

$$k'_2 = \frac{1}{\int P dt} [2,303 (1 + K D_0) (\lg D_0 - \lg D) - K(D_0 - D) - k'_1 A t - k'_2 \int S dt - k'_1 \int T dt] \quad (22)$$

Zusatz von sekundärem Amin:

$$k'_3 = \frac{1}{\int S dt} [2,303 (1 + K D_0) (\lg D_0 - \lg D) - K(D_0 - D) - k'_1 A t - k'_2 \int P dt - k'_1 \int T dt] \quad (23)$$

Zusatz von tertiärem Amin:

$$k'_4 = \frac{1}{\int T dt} [2,303 (1 + K D_0) (\lg D_0 - \lg D) - K(D_0 - D) - k'_1 A t - k'_2 \int P dt - k'_3 \int S dt]. \quad (24)$$

Im Verlauf einer Meßreihe sind die Konstanten zwar innerhalb der Meßgenauigkeit konstant, zeigen jedoch noch eine gewisse Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration, die durch einen weiteren empirischen Faktor beseitigt werden konnte; für diesen Faktor wurde die Gesamtamin- und Ammoniakkonzentration benutzt, da anzunehmen ist, daß es sich um einen Lösungsmiteleinfluß handelt, der von der Gesamtkonzentration der basischen Komponenten abhängt. Das Zeitgesetz nimmt dann folgende Form an:

$$-\frac{dD}{dt} = D [k_1 A + k_2 P + k_3 S + k_4 T] \frac{(A + P + S + T)^{0,3}}{1 + K(D_0 - D)}. \quad (25)$$

Tabelle 3

Durch Iteration bestimmte Konstanten nach dem Zeitgesetz (20)
(Konzentrationen in mol/l, Zeit in h; Konstanten in l/mol s)

t	$k'_1 \cdot 10^4$	$k'_2 \cdot 10^4$		$k'_3 \cdot 10^4$		$k'_4 \cdot 10^4$
	A = 3,6	A = 3,6 P ₀ = 0,31	A = 3,6 P ₀ = 0,62	A = 3,6 S ₀ = 0,17	A = 3,6 S ₀ = 0,34	A = 3, T ₀ = 0,12
0,5	0,25	2,5	2,1	1,8	2,4	2,8
1	0,25	2,4	2,2	1,2	2,0	1,9
1,5	0,25	2,4	2,5	2,0	1,9	1,7
2	0,22	2,6	2,7	1,6	2,0	1,6
2,5	0,24	2,7	2,5	2,2	1,9	1,8
3	0,23	2,7	2,4	1,6	2,1	2,1
3,5	0,22	2,4	2,3	1,6	2,0	2,5

Die hiermit berechneten Konstanten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Für die Mittelwertbildung wurden jeweils die Meßwerte bis etwa 70% Umsatz benutzt, da Messungen darüber hinaus sowohl mit einem stärkeren experimentellen Fehler als auch in der Näherungsrechnung mit größeren Abweichungen behaftet sind. Zum Vergleich sind in Tab. 4 und 5 einige weitere Zahlenwerte angegeben, die aus der Umsetzung der Amine ohne Ammoniak

erhalten wurden, auch diese Werte stimmen mit den anderen Konstanten gut überein. Die Ergebnisse in Tab. 5 zeigen, daß das empirische Zeitgesetz in dem benutzten Konzentrationsbereich gut erfüllt ist. Die Berechnungen gestatten jedoch keine Aussage darüber, ob für alle Teilreaktionen der gleiche Korrekturfaktor zutrifft (vgl. auch S. 114). Die Fehlerangaben sind unter

Tabelle 4
Durch Iteration bestimmte Konstanten nach
dem Zeitgesetz (20)
(Konzentrationen in mol/l; Konstanten in l/mol s)
 $K = 3 \text{ l/mol}$

A	$k'_1 \cdot 10^4$	$k'_2 \cdot 10^4$	$k'_3 \cdot 10^4$	$k'_4 \cdot 10^4$
5,4	0,31	2,6	1,7	2,1
3,6	0,23	2,4	1,9	2,1
1,4	0,19	2,1	1,5	1,8
0	—	1,3	0,8	—

Berücksichtigung eventueller geringer Hydrolyse und Alkoholyse sowie geringer Verunreinigungen der benutzten Amine (nicht vollständige Trennung bei der Destillation) abgeschätzt worden, die Abweichungen durch die Näherungsberechnungen liegen dabei unter den experimentellen Ungenauigkeiten.

Tabelle 5
Durch Iteration bestimmte Konstanten nach
dem Zeitgesetz (25)
(Konzentrationen in mol/l; Konstanten in $\text{l}^{1,3}/\text{mol}^{1,3}\text{s}$)
 $K = 3 \text{ l/mol}$

A	$k_1 \cdot 10^4$	$k_2 \cdot 10^4$	$k_3 \cdot 10^4$	$k_4 \cdot 10^4$
5,4	0,19	1,5	1,0	1,3
3,6	0,16	1,6	1,2	1,4
1,4	0,17	1,8	1,3	1,6
0	—	1,7	1,2	—
Mittel	0,17	1,6	1,2	1,4
	$\pm 0,02$	$\pm 0,3$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$

Diskussion

Bei einem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten ist zu beachten, daß im Reaktionsgemisch ein Teil des Ammoniaks und der Amine als Ammoniumionen vorliegen, besonders gegen Ende der Reaktion bei hohen Chlorionen-Konzentrationen, den Berechnungen jedoch die Gesamtkonzentrationen zugrunde liegen. Die Basizitäten der Chlorpropenylamine sind nicht

bekannt, es ist aber anzunehmen, daß sie auch wie bei anderen Aminen³⁾ vom Ammoniak zum primären Amin stark ansteigen, beim sekundären Amin ein Maximum durchlaufen und zum tertiären Amin wieder etwas abfallen. Im Reaktionsgemisch werden also vorwiegend die Amine, besonders das sekundäre, als Ammoniumion vorliegen, während der Ammoniak nur in vernachlässigbaren Mengen als Ion vorhanden ist. Es werden demzufolge die wahren Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_2 , k_4 und besonders k_3 höher liegen als die oben berechneten Werte. Eine genaue Berechnung der wahren Konstanten ist mit dem vorliegenden Zahlenmaterial nicht möglich, es läßt sich nur abschätzen, daß sie etwa 10–50% über den angegebenen Werten liegen werden.

Durch das Gleichgewicht Amin-Ammoniumion wird z. T. der Korrekturfaktor im Zeitgesetz (25) erklärt, da die Konzentrationen der Ammoniumionen mit zunehmender Konzentration an Chloridionen zunehmen. In diesem Korrekturfaktor sind aber auch alle, im einzelnen nicht quantitativ erfaßbaren Lösungsmiteleinflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit enthalten. Sehr naheliegend ist dabei die Annahme, daß diese vorwiegend ihre Ursache im veränderten pH-Wert der Lösung haben: Der pH-Wert wird durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration heraufgesetzt und sinkt während der Reaktion durch die gebildete Salzsäure ab, so daß beide Teile des Korrekturfaktors erklärt werden können.

Aus diesen Betrachtungen folgt weiterhin, daß der Korrekturfaktor wahrscheinlich nicht für alle 4 Reaktionen die gleiche Größe hat, sondern daß die Geschwindigkeiten der 3 Folgereaktionen stärker von der Konzentration der Chloridionen beeinflusst werden. Da die Einflüsse auf die Geschwindigkeitskonstanten, die in dem empirischen Korrekturfaktor zusammengefaßt sind, sehr komplexer Natur sind, ist es nicht sinnvoll, quantitative Untersuchungen in dieser Richtung durchzuführen.

Abgesehen von dem Korrekturfaktor verlaufen alle 4 Teilreaktionen nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, das für das Vorliegen eines S_N2 -Mechanismus spricht. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß einige Effekte, die bei einem S_N1 -Mechanismus auftreten müßten, nicht beobachtet wurden: Bei einem S_N1 -Mechanismus wäre eine Reaktion auch des am olefinischen Kohlenwasserstoffatom gebundenen Chlors als Folge einer Allylumlagerung⁴⁾ des als Zwischenprodukt entstehenden Carboniumions zu erwarten; weiterhin müßte die Reaktionsgeschwindigkeit von Ammoniak und Amin annähernd gleich sein, da die Dissoziation des Chlorids der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre.

³⁾ K. H. HALL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5441 (1957).

⁴⁾ J. HINE, Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie, S. 126, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1960.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Reaktion des trans-1,3-Dichlorpropens mit Ammoniak sowie die 3 Folgereaktionen, abgesehen von einem geringen Korrekturfaktor, nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung und mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nach einem S_N2 -Mechanismus verlaufen; der empirische Korrekturfaktor läßt sich dabei auf Dissoziationsgleichgewichte und Lösungsmiteleinflüsse zurückführen. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Ammoniak beträgt etwa 1/10 der mit den Aminen, die untereinander nahezu gleich sind.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen eines Forschungsauftrages der Leuna-Werke durchgeführt. Für die Bereitstellung der Mittel und das stete Interesse danken wir Herrn Dr. ANDREAS.

Leipzig, Phys.-chem. Institut der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. November 1964.