

Zum Mechanismus der Reaktion von Aminen mit Tetrachlorkohlenstoff

VON GÜNTHER HEUBLEIN

Inhaltsübersicht

An Hand von IR-Spektren und Vergleichsreaktionen zur kinetischen und analytischen Kontrolle wird ein ionischer Mechanismus für die Reaktion zwischen CCl_4 und Aminen diskutiert.

In einer früheren Arbeit¹⁾ berichteten wir über eine Reaktion zwischen CCl_4 und verschiedenen Aminen sowie über analytische Ergebnisse der dabei auftretenden Reaktionsprodukte, die inzwischen von anderen Autoren²⁾ bestätigt wurden.

In Fortführung dieser Untersuchungen sollen im folgenden Vorstellungen über den Mechanismus der Reaktion entwickelt werden.

Die Bildung schwerlöslicher Aminhydrochlorid-Niederschläge aus Lösungen primärer, sekundärer und tertiärer Amine in perhalogenierten Kohlenwasserstoffen, insbesondere CCl_4 , wurde schon mehrfach beschrieben³⁻⁷⁾. Genauere analytische Untersuchungen ergaben Dehydrierungsprodukte desamins wie Imine bzw. SCHIFFSche Basen und CHCl_3 ²⁾. Die Reaktion ist unabhängig von Licht und Luftsauerstoff, wobei in Gegenwart von letzterem mit Fortschreiten der Reaktion, offenbar durch weiteren Zerfall von CHCl_3 , Harnstoffderivate auftreten¹⁾²⁾.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist am größten bei primären aliphatischen Aminen, nimmt jedoch mit zunehmender Kettenlänge stark ab, so daß z. B. n-Hexylamin wesentlich langsamer reagiert als eine Reihe sekundärer Amine, deren Reaktionsgeschwindigkeit im allgemeinen geringer ist als die der primären Amine.

¹⁾ G. DREFAHL u. G. HEUBLEIN, J. prakt. Chem. **20**, 323 (1963).

²⁾ M. PESEZ u. J. BARTOS, Bull. Soc. chim. France 1122 (1963).

³⁾ W. M. DEHN u. A. H. DEWEY, J. Amer. chem. Soc. **33**, 1588 (1911).

⁴⁾ W. C. DAVIES, E. B. EVANS u. H. R. WHITEHEAD, J. chem. Soc. [London] 644 (1939).

⁵⁾ H. J. HOFMANN, Z. angew. Chem. **52**, 96 (1939).

⁶⁾ R. F. COLLINS, Chem. and Ind. 704 (1957).

⁷⁾ T. KANZAWA, Bull. chem. Soc. Japan **29**, 479 (1956).

Tab. 1 gibt einige Verhältniszahlen der bei Raumtemperatur (20°) nötigen Zeitdauer bis zur Bildung des Hydrochloridniederschlages in äquimolaren Gemischen.

Tabelle 1
Zeiten bis zum Entstehen des Hydrochloridniederschlages in äquimolaren Mischungen verschiedener Amine mit CCl_4

Amin	Zeit (Std.n.)	Amin	Zeit (Std.n.)
Äthylamin	1	Diäthylamin	24
Propylamin	12	Diisopropylamin	200
Isopropylamin	24	Diisobutylamin	140
n-Hexylamin	144	Dibenzylamin	120
Benzylamin	1/2		

Ganz offensichtlich ergibt sich eine Abhängigkeit von sterischen Voraussetzungen, die zur Reaktionseinleitung erfüllt sein müssen und in einer möglichst weitgehenden Annäherung des Aminmoleküls an das CCl_4 -Molekül bestehen.

Hinweise für den Reaktionsmechanismus gibt besonders die starke Oxydationswirkung der CCl_4 /Amin-Gemische, die an Systemen hoher Reaktionsgeschwindigkeit (Benzylamin, Äthylamin) nachgewiesen werden konnte. Während eine Lösung von Hydrazobenzol in CCl_4 unter Luftausschluß nach 1–2 Tagen keine Oxydationswirkung zeigt und unter Argon destilliertes Benzylamin nach 10 Stunden nur eine schwache Gelbfärbung aufweist, tritt im äquimolaren Gemisch beider Komponenten²⁾ bereits kurz nach der Vereinigung die gelbe Farbe des Azobenzols auf, die sich laufend verstärkt und nach 2 Stunden tieforange ist. Die gleiche Farbintensität wird beim Erwärmen bereits nach 5 Minuten erhalten. Diese Eigenschaft des CCl_4 /Amin-Gemisches, als Wasserstoffakzeptor zu fungieren, könnte zu dem Schluß führen, daß eine unmittelbare „Reduktion“ des CCl_4 zum CHCl_3 unter gleichzeitiger Dehydrierung der Aminkomponente erfolgt. Die Oxydation von Metallsalzen, wie $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ oder $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, unter gleichen Bedingungen wie die Dehydrierung von Hydrazobenzol, weist jedoch auf die Bildung einer Verbindung mit aktivem Chlor als Ursache der Oxydationswirkung hin.

Diese experimentellen Befunde legen die Mitwirkung von N-Chloraminen nahe, deren hypochloritähnliche Oxydationswirkung und außerordentlich geringe thermische Stabilität bekannt ist⁸⁾. Die Bildung von N-Chloraminen könnte über N-Chlorammoniumverbindungen erfolgen.

⁸⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 5/3, S. 760ff., Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1962.

Zur näheren Untersuchung wurde N-Chlorbenzylamin nach P. L. DATTA und S. D. GUPTA⁹⁾ aus Benzylamin und N,N'-Dichlorharnstoff hergestellt. N-Chlorbenzylamin ist eine blaßgelbe Flüssigkeit, die sich bereits in der Kälte langsam unter Benzylaminhydrochlorid-Abscheidung und bei Raumtemperatur spontan zersetzt. Bei der Darstellung erfolgte in einem Falle eine heftige Explosion, die wohl auf eine teilweise Mitbildung von Chlorstickstoff zurückzuführen ist. Die Lösung (A) des erhaltenen N-Chlorbenzylamins (0,26 g) in Benzylamin (0,94 g) zeigt nun das gleiche Verhalten wie das CCl₄/Benzylamin-Gemisch (B). Auf Grund der höheren Konzentration an N-Chlorbenzylamin tritt in (A) bei Zugabe von Hydrazobenzol sofort eine tieforange Farbe auf, die mit gleicher Intensität in B erst nach 10 Stunden erreicht wird. Gleichfalls bildet sich sofort ein Hydrochloridniederschlag. Auch im IR-Spektrum von A (0,1 mm Schichtdicke) tritt die für die CH=N-Gruppierung des dehydrierten Amins bzw. der SCHIFFSchen Base charakteristische Bande¹⁾ bei 1655 cm⁻¹ auf und nimmt ständig an Intensität zu. In B erreicht die gleiche Bande erst nach 10–12 Stunden die Intensität wie in A nach 5 Minuten. Schließlich ergab die analytische Aufarbeitung von A nach 3 Tagen lediglich Benzylaminhydrochlorid, Benzylbenzylidenamin und überschüssiges Benzylamin, also mit Ausnahme des CHCl₃, das in B aus dem CCl₄ entsteht, die gleichen Reaktionsprodukte wie bei der Reaktion des CCl₄ mit dem Amin. Die Bildung von Aminhydrochloriden und Azomethinen bei der Einwirkung von N-Chloraminen auf Amine wurde an verschiedenen Systemen bereits mehrfach beschrieben¹⁰⁾¹¹⁾.

Das Auftreten von N-Chloraminen bei der hier betrachteten Reaktion erklärt auch die außerordentlich starke Katalyse durch Metalle und Metallsalze²⁾¹²⁾¹³⁾. Eine katalytische Wirkung wird besonders von Cu, Ni, Co, Cr und Fe ausgeübt, wobei die Reaktionsbeschleunigung in der bezeichneten Reihenfolge abnimmt. Besondere Aktivität zeigt Cu, das von CCl₄/Amin-Gemischen unter Oxydation zum Cu²⁺ sehr rasch und mit starker Wärmeentwicklung gelöst wird. Die Reaktionsbeschleunigung durch metallisches Kupfer wie auch durch die anderen oben genannten Metalle widerspricht der Annahme¹⁴⁾, wonach die katalytische Wirkung ausschließlich auf Kupfer-Ionen zurückgeht, die im Laufe der Reaktion gebildet werden. Für die katalytische Wirkung des Metalls bestehen vielmehr folgende Möglichkeiten. Einmal ist bekannt, daß CCl₄ mit Cu bei 120° unter Knüpfung neuer C–C-

⁹⁾ P. L. DATTA u. S. D. GUPTA, J. Amer. chem. Soc. **36**, 386 (1914).

¹⁰⁾ S. N. DANILOW u. O. P. KOZ'MINA, J. allg. Chem. (russ.) **19**, 309 (1949).

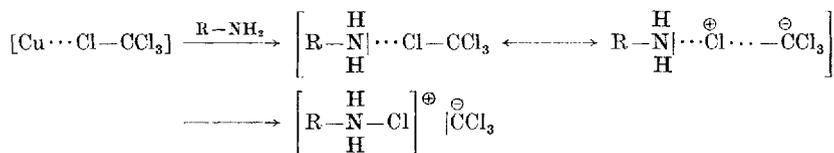
¹¹⁾ G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1958 (1948).

¹²⁾ N. H. CROMWELL, P. W. FOSTER u. M. M. WHEELER, Chem. and Ind. **1959**, 228.

¹³⁾ M. ASCHER u. D. VOFSI, Chem. and Ind. **1962**, 209.

¹⁴⁾ C. J. BEICHL, J. E. COLWELL u. I. G. MILLER, Chem. and Ind. **1960**, 203.

Bindungen reagiert¹⁵⁾. Mit Ag tritt die Reaktion bereits bei Raumtemperatur ein¹⁶⁾. Zum anderen wird die Fähigkeit von CCl_4 , unter Abspaltung eines Halogenkations zu reagieren¹⁷⁾, durch das Metall in Form einer Donator-Akzeptor-Beziehung mit nachfolgender Ionenreaktion unter Lösung des Metalls gefördert. Bietet sich dem positiv induzierten Chlor⁸⁾ ein weiterer Donator, etwa das freie Elektronenpaar des Aminstickstoffs, so stellt sich zwischen beiden eine gleichartige Donator-Akzeptor-Beziehung ein, die dann zur N-Chloramin-Bildung führt.



Während das Metall einerseits die Fixierung des CCl_4 an das Amin vermittelt, ist seit langem bekannt, daß Metalle wie Ag und Cu am besten geeignet sind, Cl aus N-Chloraminen, die ja selbst zu den Chlorierungsmitteln mit positiv induziertem Chlor gehören, zu entfernen¹⁸⁾.

Bei der Einwirkung eines äquimolaren Gemisches von Diäthylamin und CCl_4 auf Cu-Pulver entstand ein violettes Salz, das wahrscheinlich mit einer von H. WIELAND und H. FRESSEL¹⁸⁾ durch direkte Einwirkung von N-Chlor-diäthylamin auf Cu-Pulver hergestellten Verbindung der Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2$ identisch ist. Damit dürfte ein weiterer Hinweis auf die vorübergehende Bildung von N-Chlordiäthylamin in der Mischung Amin/ CCl_4 gegeben sein. Bei Abwesenheit eines Katalysators verläuft die Reaktion langsamer und als Funktion der günstigsten Koordination zwischen beiden Komponenten, jedoch ebenfalls über die bereits formulierte Donator-Akzeptor-Beziehung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann abhängig von der Leichtigkeit des Überganges der Komplexverbindung zum Ionenpaar und damit zum N-Chloramin, das mit der Dehydrierung überschüssigen Amins die Reaktion fortsetzt. Aus den bisherigen Darlegungen geht die notwendige Formulierung eines Ionenmechanismus hervor. Weiter konnte die Zugabe verschiedener Mengen Benzylamin (0,001–0,1 molar bezüglich CCl_4) zu einer Mischung von Styrol in CCl_4 keine Polymerisation hervorrufen, obwohl Amin-hydrochlorid-Bildung erfolgt. Das Ausbleiben der bevorzugt radikalischen Polymerisation des Styrols spricht gegen einen

¹⁵⁾ D. RADZISZEWSKI u. A. ONUFROWICZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 834 (1884).

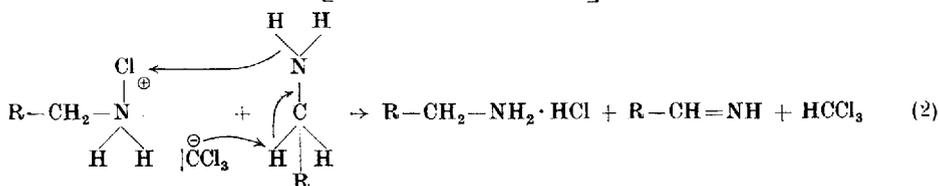
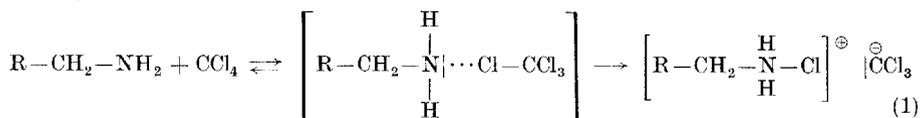
¹⁶⁾ EU. MÜLLER u. W. KIDAISCH, Liebigs Ann. Chem. **632**, 29 (1960).

¹⁷⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) Bd. 5/4, S. 686, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1960.

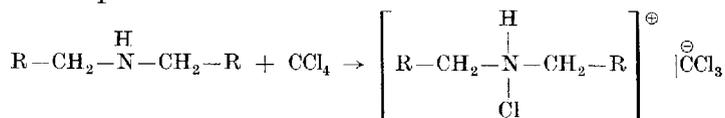
¹⁸⁾ H. WIELAND u. H. FRESSEL, Liebigs Ann. Chem. **392**, 153 (1912).

Radikalkettenmechanismus, wie er von M. ASCHER und D. VOFSI¹⁹⁾ formuliert wird. Die gleichen Autoren teilen mit, daß auch Benzoylperoxid keine Initiierung der Reaktion zwischen CCl_4 und Amin verursacht.

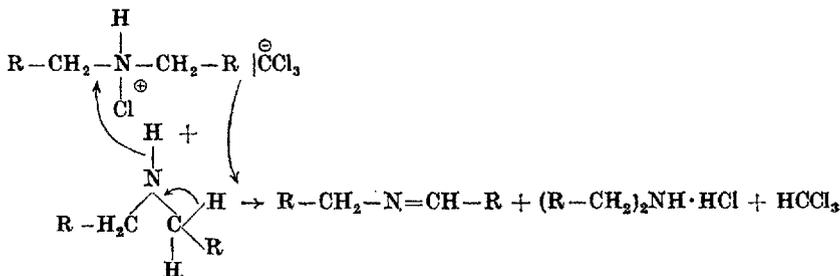
Hinweise auf einen Radikal- oder Ionenmechanismus müßten auch durch Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion erhalten werden, da polare Lösungsmittel die Bildung ionischer Übergangszustände fördern, während Radikalreaktionen vom Lösungsmittel weit weniger abhängig sind. Das N-Chloramin als „erstes Reaktionsprodukt“ dürfte als Indikation für die Geschwindigkeit, mit welcher der Übergangszustand durchlaufen wird, annehmbar sein. Es wurden gleiche Konzentrationen äquimolarer Gemische von CCl_4 und Benzylamin in Aceton, Acetonitril, Äthanol, Dioxan und CCl_4 hergestellt und deren Oxydationswirkung auf Hydrazobenzol untersucht. Die in allen fünf Lösungsmitteln sofort auftretende Gelbfärbung verstärkt sich besonders schnell in Aceton und Acetonitril, weniger schnell in Äthanol und am langsamsten in Dioxan und CCl_4 . Nach 15 Minuten zeigen die Lösungen in Aceton und Acetonitril bereits die doppelte Intensität gegenüber Dioxan und CCl_4 , während die Intensität der äthanolischen Lösung von den unpolaren Lösungsmitteln nur wenig verschieden ist. Der geringe Einfluß des Alkohols ist eventuell auf die Herabsetzung der Donatorwirkung desamins infolge Wasserstoffbrückenbindung mit der Hydroxylgruppe zurückzuführen. Insgesamt unterstreichen die genannten Lösungsmittleinflüsse die Annahme eines ionischen Mechanismus, der folgendermaßen formuliert werden kann.



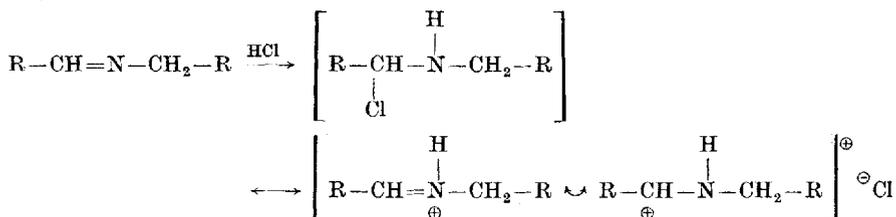
Bei sekundären Aminen verläuft die Reaktion analog, wobei Umsetzung (3) natürlich wegfällt. Bei der Reaktion von Dibenzylamin mit CCl_4 unter Argon sind Dibenzylaminhydrochlorid, Benzylbenzylidenamin und CHCl_3 die einzigen Reaktionsprodukte.



¹⁹⁾ M. ASCHER u. D. VOFSI, J. chem. Soc. [London] 1961, 2261.



Die Reaktion von CCl_4 mit Trichloräthylen in Gegenwart von AlCl_3 bei 20° , deren ionischer Verlauf als gesichert gilt, setzt zur Erklärung des entstehenden 2 H-Heptachlor-propans²⁰⁾ ebenfalls eine Aufspaltung des CCl_4 in Cl^\oplus und $^\ominus|\text{CCl}_3$ voraus und kann zur hier gegebenen Formulierung in Parallele gesetzt werden. Zur weiteren Sicherung des angegebenen Mechanismus wurde die mögliche Mitwirkung von α -Chloraminen¹⁹⁾ untersucht, deren gleichgewichtsmäßiges Vorliegen in der Lösung folgendermaßen zu denken wäre:



α -Halogenamine sind feste, salzartige, im unpolaren Lösungsmittel unlösliche Verbindungen, die nach H. BÖHME²¹⁾ als mesomeriestabilisierte Imoniumsalze aufzufassen sind. Nach B. WITKOP²²⁾ sowie S. OPITZ und Mitarb.²³⁾ besitzen diese Imoniumsalze eine charakteristische Bande im IR bei 1680 cm^{-1} , deren Nachweis jedoch weder im festen Rückstand der Reaktion noch in der Lösung zu erbringen war. Deshalb wurde versucht, ein Imoniumsalz herzustellen und den Bedingungen der Reaktion zu unterwerfen.

Aus einer wasserfreien ätherischen Lösung von Benzylbenzylidenamin fällt mit HCl -Gas eine farblose, salzartige Verbindung vom Schmp. 136 bis 138° aus, die längere Zeit nur bei Säureüberschuß haltbar ist. Die Analyse zeigt mit dem Benzylbenzylidenimoniumchlorid unter Berücksichtigung der sehr schnellen Zersetzung¹⁾ annehmbare Übereinstimmung. Im IR-Spek-

²⁰⁾ Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL) Bd. 5/4, S. 963, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1962.

²¹⁾ H. BÖHME u. Mitarbb., Chem. Ber. **90**, 2003 (1957); **91**, 340 (1958).

²²⁾ B. WITKOP, Chem. Ber. **85**, 969 (1952).

²³⁾ S. OPITZ, H. HELLMANN u. H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. **623**, 112, 117 (1959).

trum der Substanz findet sich die für eine $\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}$ -Gruppierung charakteristische Bande bei 1680 cm^{-1} . Die Lösung des Imoniumchlorids in Dibenzylamin bzw. Benzylamin zeigt dagegen keine Bande bei 1680 cm^{-1} , sondern lediglich die $\text{CH}=\text{N}$ -Bande. Nach Abdestillieren des Benzylamins und Abfiltrieren vom Benzylaminhydrochlorid hinterbleibt etwa die dem eingesetzten Benzylbenzylidenimoniumchlorid entsprechende Menge an Benzylbenzylidenamin. Bei der Zugabe des Imoniumchlorids zur üblichen Mischung von Amin mit CCl_4 erfolgt weder eine Reaktionsbeschleunigung noch eine Verstärkung der Oxydationswirkung, wie sie für N-Chloramin nachgewiesen wurde. Aus diesen Gründen kann eine Bildung von α -Chloraminen unter den Bedingungen der Reaktion und damit als reaktionstragendes Prinzip ausgeschlossen werden.

Während experimentelle Vergleiche den Verlauf der Reaktion von Aminen mit CCl_4 nach dem hier dargelegten Mechanismus sehr wahrscheinlich machen, besteht über die Kenntnis des Anfangsstadiums der Donator-Akzeptor-Beziehung noch keine völlige Klarheit. Eine Bildung nicht-stöchiometrischer EDA-Komplexe als Solvatwechselwirkung („contact-charge transfer interaction“²⁴⁾, die im Gleichgewicht mit Ionenpaaren stehen²⁵⁾, ist außerordentlich wahrscheinlich. Das Auftreten fester Komplexe zwischen Perhalogenverbindungen und tertiären Aminen, besonders Pyridin²⁶⁾ sowie Dipolmomenterhöhungen von Aminen in CCl_4 gegenüber den Werten in Benzol²⁷⁾, oder die Veränderung von N-H-Schwingungen im IR-Spektrum einiger Amine in CCl_4 sind jedoch wohl mehr Hinweise als Beweise und unterstreichen damit die Notwendigkeit weiterer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Benzylbenzylidenimoniumchlorid

Aus der ätherischen Lösung von Benzylbenzylidenamin durch Fällung mit HCl-gesättigtem Äther als feinkristallines, farbloses Pulver, das bei $136-138^\circ$ (Zers.) schmilzt. Nach wenigen Minuten macht sich bereits ein Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

$[\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}]\text{Cl}$ (231,7) ber.: N 6,05; Cl 15,30; gef.: N 6,30; Cl 15,90.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_2 \cdot \text{CuCl}_2$: Cu-Pulver wird mit einem äquimolaren Gemisch von CCl_4 und Diäthylamin unter Kühlung übergossen und durch Schütteln auf die Wandfläche des Reak-

²⁴⁾ Springer-Verlag, Berlin, S. 40, G. BRIGLEB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe 1961.

²⁵⁾ G. BRIGLEB, l. c.²⁴⁾, S. 186ff.

²⁶⁾ A. W. DAVIDSON, C. A. VANDERWERF u. L. G. BOATRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **69**, 3045 (1947).

²⁷⁾ P. PARTINGTON u. N. MIDDLETON, Nature **141**, 516 (1938); H. N. SHARPE u. S. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2947.

tionsgefäßes so verteilt, daß das Cu-Pulver nur eine leichte Benetzung durch das Flüssigkeitsgemisch erfährt. Nach wenigen Minuten bildet sich ein violettes Salz, welches noch mit Cu-Partikeln durchsetzt ist. Eine weitere Reinigung der labilen Koordinationsverbindung gelang nicht. Mit Wasser entsteht Diäthylamin und CuCl_2^{18}).

Der Nachweis der Oxydationswirkung auf Hydrazobenzol erfolgt mit jeweils 10 ml äquimolarer CCl_4 /Amin-Gemische nach Zugabe von 10 mg Hydrazobenzol durch visuelle Beobachtung, bez. auf einen Standard von 10 mg Hydrazobenzol, gelöst in CCl_4 .

Zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln wurden 0,01 Mol CCl_4 und 10 mg Hydrazobenzol in 10 ml Lösungsmittel gelöst, nach Erreichen der Thermostattemperatur wurde zu jeder Lösung 0,01 Mol Benzylamin hinzugefügt und zu jeweils gleichen Zeiten die Farbintensität in Relation zur Lösung ohne Benzylamin beobachtet.

Die IR-spektroskopischen Daten wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer UR10 aufgenommen.

Für experimentelle Unterstützung bin ich Fräulein CHR. ROLAPP und Fräulein T. JANKOWA zu Dank verpflichtet.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1964.