

N-Monobromamide: Darstellung durch Bromierung mit „Dibromisocyanursäure“, Eigenschaften

Vergleich mit den N,N-Dibromamiden

Von

W. Gottardi

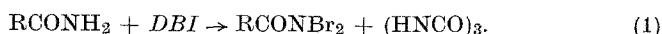
Aus dem Institut für Hygiene II, Universität Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 16. Oktober 1974;
in endgültiger Form am 3. Februar 1975)

N-Monobromoamides: Preparation by Bromination with 1,3-Dibromo-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione and Properties

By reaction of primary carboxamides with "dibromoisocyanuric acid" (*DBI*) *N*-monobromoamides can be readily obtained as well as the *N,N*-dibromoamides described in an earlier paper¹. Reactions, some of them new, and properties of these compounds are described and compared with those of the *N,N*-dibromoamides. Like other compounds bearing the *NHBr* group^{2, 3} the *N*-monobromocarboxamides disproportionate at room temperature according to: $2 \text{RCONHBr} \rightleftharpoons \text{RCONH}_2 + \text{RCONBr}_2$. For CH_3CONHBr the equilibrium constant was found to be $K = 0.02$. In aqueous solution they behave as weak acids. The dissociation constants of eight compounds [$\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ and $-\text{C}_6\text{H}_5$] were measured: they differ from those of the corresponding carboxylic acids by about three powers of ten.

N-Monobromamide, deren erstmalige Beschreibung auf *A. W. Hofmann*⁴ zurückgeht, werden gewöhnlich im wäßrig-alkalischen Medium dargestellt. In α -Stellung halogenierte Amide, die unter diesen Bedingungen nicht dargestellt werden können, sind durch Umsetzung mit Brom und Ag_2O in wasserfreier CF_3COOH einer *N*-Monobromierung zugänglich⁵. Wie kürzlich berichtet wurde, reagiert Dibromisocyanursäure (*DBI*), die sich als Bromierungsmittel unter ionischen Bedingungen bereits bestens bewährte^{6, 7}, auch unter nichtionischen Bedingungen stark bromierend^{1, 2}, wobei z. B. aus Carbonsäureamiden die entsprechenden *N,N*-Dibromamide entstehen:



Es zeigte sich, daß die Reaktion bei Verwendung der halben Menge *DBI* auch zur Darstellung von *N*-Monobromamiden geeignet ist:



Anwendungsbereich der Methode

Die Reaktion wird, wie bei den *N,N*-Dibromamiden beschrieben¹, im heterogenen System durchgeführt. Die Reaktionszeiten betragen bei Zimmertemperatur (Variante *A*) \approx 12 Stdn., unter Rückflußbedingungen (Variante *B*) \approx 30 Min. Auf Grund der vorliegenden Ergeb-

Tabelle 1. *Durch Bromierung mit DBI dargestellte N-Monobromcarbonsäureamide*

	Rohausb.*, % (Lit.)		Schmp., °C (Lit.)	
CH ₃ CONHBr	83,2	65 ⁸	107—108	108 ⁸
C ₂ H ₅ CONHBr	85,4		77—78	
CH ₂ ClCONHBr	97	61 ⁵	76	75 ⁵
CHCl ₂ CONHBr	96	76 ⁵	95	96 ⁵
CCl ₃ CONHBr	95	81 ⁵	123—124	125 ⁵
CF ₃ CONHBr	92,5	63 ⁵	62	62 ⁵
(CH ₃) ₃ CCONHBr	96		115	
C ₆ H ₅ CONHBr	81		129—131, Zers.	
			(129—131, Zers. ⁹)	

* Variante *A*.

nisse scheint die *N*-Monobromierung von Carbonsäureamiden mit Hilfe von *DBI* eine allgemein anwendbare Methode zu sein (siehe Tab. 1), während die Einführung eines zweiten Bromatoms — wie bereits berichtet¹ — bei einigen Amiden, wie *p*-Nitrobenzamid, Trifluor- und Trichloracetamid, nicht oder nur unvollständig gelingt.

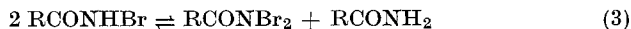
Eigenschaften und Reaktionen, Vergleich mit den N,N-Dibromamiden

Aussehen: Die *N*-Monobromcarbonsäureamide sind gewöhnlich gut kristallisierende farblose Verbindungen und unterscheiden sich deutlich von den intensiv gelb-orange gefärbten Dibromverbindungen¹.

Verhalten in Lösungen

a) Aprotische Lösungsmittel

In aprotischen Lösungsmitteln, wie auch in der Schmelze, tritt eine Disproportionierung nach



ein, deren stark temperaturabhängige Gleichgewichtslage sich in der Farbintensität der Lösung (verursacht durch das dabei auftretende gelborange gefärbte N,N-Dibromamid) äußert.

Die Reaktion [Gl. (3)], über die bereits im Zusammenhang mit der Reaktion von N,N-Dibromamiden mit bromfreien Amiden berichtet wurde¹, tritt auch bei den N-Monobromaminen auf und ist offensichtlich charakteristisch für Verbindungen mit dem Rest $-\text{NHBr}^2, 3$. Das Ausmaß der Disproportionierung ist bei den einzelnen Verbindungen unterschiedlich. Besonders rasch stellt sich das weit rechts liegende Gleichgewicht bei den N-Monobrommonoalkylaminen ein, wie am Beispiel des N-Monobrom-*tert.*-butylamins gezeigt werden konnte².

Bei den N-Monobromcarbonsäureamiden benötigt die Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemperatur 2—3 Tage, während dies bei erhöhter Temperatur bedeutend rascher erfolgt. Vor allem beim Umkristallisieren in heißen aprotischen Lösungsmitteln ist eine zum Teil sehr intensive, orange-braune Färbung der Lösung zu beobachten, die beim Abkühlen und Auskristallisieren der Ausgangsverbindung wieder weitgehend verschwindet.

Obwohl zahlreiche Autoren mit N-Bromamiden gearbeitet haben, ist bisher auf dieses Verhalten nicht hingewiesen worden bzw. wurde es als Zersetzung unter Br_2 -Entwicklung interpretiert (siehe auch Lit. ¹).

Noch 1970 schreiben *Wolfe* und *Awang*¹⁰ über die Reinigung von N-Monobromacetamid: „Commercial *NBA* was dissolved in boiling benzene, no attempt being made to remove the color of bromine“. Eine Ausnahme bildet $\text{CCl}_3\text{CONHBr}$, bei dem (als einziger von den untersuchten Verbindungen) auch in der Siedehitze die Disproportionierungsreaktion nicht nachgewiesen werden konnte. Bei längerem Stehen (unter Lichtausschluß) weisen diese Lösungen zwar auch eine schwache Färbung auf, die jedoch auf Grund des Elektronenspektrums von elementarem Brom stammt. CF_3CONHBr hingegen disproportioniert sich und zeigt in Lösung das für NBr_2 -Verbindungen charakteristische¹ Maximum bei 366 nm (in 1,2-Dichloräthan), das der Verbindung $\text{CF}_3\text{CONBr}_2$ zugeordnet werden kann. Letztere scheint jedoch bei Zimmertemperatur nur in Lösung beständig zu sein, da eine Isolierung nicht gelang¹.

Die Gleichgewichtskonstante der Disproportionierung von N-Monobromacetamid [Gl. (3)] in 1,2-Dichloräthan wurde photometrisch durch Extinktionsmessung bei 373 nm bestimmt mit $K = 0,02$ (20 ± 1 °C). Die Gleichgewichtskonzentration an N-Monobromacetamid beträgt hierbei $\approx 78\%$ der Anfangskonzentration.

Die Gleichgewichtskonstante der Disproportionierungsreaktion [Gl. (3)] kann auf Grund folgender Überlegungen berechnet werden (siehe auch den Abschnitt „Elektronenspektrum“):

Da die bromfreien Amide im Bereich des langwelligeren Absorptionsmaximums der N,N-Dibromamide (bei 370—380 nm) keine Absorption zeigen, setzt sich die Absorption A_{G1} einer — im Disproportionierungsgleichgewicht befindlichen — Lösung eines N-Monobromamids bei einer bestimmten Wellenlänge additiv zusammen aus den (unbekannten) Absorptionen des N-Monobromamids (A_1) und des N,N-Dibromamids (A_2):

$$A_{G1} = A_1 + A_2. \quad (4)$$

Die Gleichgewichtskonstante K errechnet sich aus Gl. (3) und der Beziehung $[\text{RCONH}_2] = [\text{RCONBr}_2]$ zu

$$K = \frac{[\text{RCONBr}_2]^2}{[\text{RCONHBr}]^2} = \left(\frac{A_2 \cdot \varepsilon_1}{\varepsilon_2 \cdot A_1} \right)^2 \quad (5)$$

Weiters gilt für die Konzentration c der Lösung:

$$c = [\text{RCONHBr}] + 2 [\text{RCONBr}_2] = \frac{A_1}{\varepsilon_1} + 2 \frac{A_2}{\varepsilon_2} \quad (6)$$

Aus den Gl. (4), (5) und (6) folgt

$$K = \frac{\varepsilon_1 \cdot c - A}{2A - c \cdot \varepsilon_2} \quad (7)$$

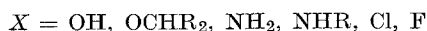
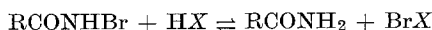
wonach bei Kenntnis der molaren Extinktionskoeffizienten ε_1 und ε_2 , der Konzentration c und der Absorption A_{G1} (Schichtdicke = 1 cm) die Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann. Der molare Extinktionskoeffizient des reinen N-Monobromamids (ε_1) kann, da die Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemp. 2—3 Tage dauert, an einer frisch bereiteten Lösung mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden. Aus Gl. (5) und (6) errechnet sich die Gleichgewichtskonzentration an N-Monobromamid zu

$$[\text{RCONHBr}] = \frac{c}{2\sqrt{K} + 1} \quad \text{bzw.} \quad \% \text{ RCONHBr} = \frac{100}{2\sqrt{K} + 1} \quad (8)$$

b) Protonaktive Lösungsmittel

In protonaktiven Lösungsmitteln können zusätzlich zu der Disproportionierungsreaktion entsprechend dem bifunktionellen Charakter der N-Monobromamide (N—H und N—Br-Funktion) 2 Solvolysereaktionen formuliert werden:

1. Solvolyse unter Spaltung der N—Br-Bindung

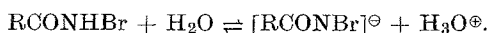


Diese Reaktion ist die Grundlage für zahlreiche zu Synthesezwecken eingesetzte Oxydations- und Additionsreaktionen, wobei das primär entstehende Bromierungsprodukt nicht isoliert wird, sondern entsprechend den Reaktionsbedingungen sofort weiterreagiert (z. B. $R_2CHOH \rightarrow R_2CHOBr \rightarrow R_2CO + HBr$ ¹¹, Addition von $HOBr$, $BrCl$ ¹², BrF ¹³ oder CH_3OBr ⁷ an olefinische Doppelbindungen). Sie ist auch charakteristisch für andere stark bromierend wirkende N-Bromverbindungen (*DBI*, $RCONBr_2$).

Erwartungsgemäß reagieren N-Monobromamide weniger heftig mit protonaktiven Substanzen als die entsprechenden Dibromderivate, wie dies sehr leicht an der verschieden raschen Freisetzung des schleimhautreizenden CH_3OBr bei der Reaktion mit Methylalkohol zu beobachten ist.

2. Solvolyse unter Spaltung der N—H-Bindung bzw. Dissoziation des an den Stickstoff gebundenen Wasserstoffs

Während Amide sich in wäßriger Lösung als Neutralkörper verhalten und nur gegenüber sehr starken Säuren schwach basische Eigenschaften aufweisen, bewirkt die Substitution eines N-Wasserstoffs durch Brom, daß sich N-Monobromamide wie schwache Säuren verhalten:



Dementsprechend kommt es im alkalischen Milieu zur Salzbildung. In Wasser schwer lösliche Verbindungen, wie z. B. $CCl_3CONHBr$ oder $C_6H_5CONHBr$, lösen sich daher bei Zugabe von Alkalien und fallen beim Ansäuern wieder aus, so daß auf diese Weise eine Reinigung möglich ist. Sowohl die Alkali- als auch die Erdalkalisalze der untersuchten Verbindungen sind in Wasser sehr leicht löslich. Auf Zusatz von Ag^+ -Ionen fallen in neutraler Lösung schwerlösliche Silbersalze aus, die sich zum Teil bereits im wäßrigen System unter $AgBr$ -Bildung zersetzen. Als verhältnismäßig stabil erwiesen sich die Ag -Salze von Acetamid und Monochloracetamid, farblose und gut kristallisierende Substanzen, die im trockenen Zustand äußerst empfindlich sind und bei Berührung explodieren (siehe auch Lit. ¹⁵).

Auf die Acidität von N-Monobromperfluoralkylamiden, deren Titrierbarkeit mit wäßriger Base und die Stabilität der wasserfreien Salze ist bereits hingewiesen worden¹⁴.

In Tab. 2 sind die potentiometrisch ermittelten (Wendepunkte der Titrationskurven) pK_a -Werte der dargestellten N-Monobromamide und, zum Vergleich, die der entsprechenden Carbonsäuren angeführt. Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die Elektronegativität des Substituenten R auf die Acidität der N-Monobromamide einen ähnlichen

Einfluß ausübt, wie dies bei den Carbonsäuren beobachtet wurde¹⁶. Der Unterschied der Dissoziationskonstanten der entsprechenden N-Monobromamide und Carbonsäuren beträgt durchwegs ungefähr 3 Zehnerpotenzen.

Die infolge Hydrolyse alkalisch reagierenden wäßrigen Lösungen der Salze sind bei Zimmertemperatur mehr oder weniger beständig,

Tabelle 2. pK_a -Werte einiger N-Monobromamide^a und der entsprechenden Carbonsäuren (in Wasser)

R	—CONHBr	pK_a	—COOH	ΔpK_a
CH ₃	8,1 ± 0,1		4,75 ^b	3,3
C ₂ H ₅	8,2 ± 0,1		4,87 ^b	3,3
(CH ₃) ₃ C	≈ 8,2 ± 0,1 ^c		5,03 ^d	3,2
CH ₂ Cl	6,3 ± 0,1		2,85 ^b	3,4
CHCl ₂	4,5 ± 0,1		1,48 ^b	3,0
CCl ₃	3,6 ± 0,1		0,7 ^b	2,9
CF ₃	3,1 ± 0,1		0,59 ^e	2,5
C ₆ H ₅	7,3 ± 0,1		4,19 ^b	3,1

^a Siehe exper. Teil.

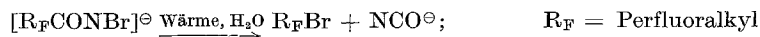
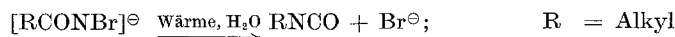
^b 25 °C, siehe Lit. ¹⁷.

^c Wert nicht genau, da im alkalischen Milieu bereits bei 20 °C Zersetzung eintritt.

^d 20 °C, siehe Lit. ¹⁸.

^e 25 °C, siehe Lit. ¹⁸.

zersetzen sich aber beim Erwärmen, wobei die als *Hofmannscher Säureamidabbau* bekannte Reaktion eintritt, die je nach Art des an die Amidgruppe gebundenen Kohlenwasserstoffrestes in zwei Richtungen verlaufen kann¹⁴:



Die in wäßrigem Medium durchwegs schwerlöslichen N,N-Dibromamide reagieren bei Alkalizusatz bereits bei Zimmertemperatur, z. T. sehr heftig, unter N₂-Entwicklung¹, eine Reaktion, die sie charakteristisch von den N-Monobromamiden unterscheidet.

Reaktion mit ungesättigten Verbindungen

N-Bromverbindungen können mit olefinischen Doppelbindungen je nach den Bedingungen verschiedene Reaktionen eingehen:

Allylbromierung, Addition der N-Bromverbindung und — in Anwesenheit von protonaktiven Substanzen (z. B. HBr, H₂O, ROH) — Addition, deren Reaktionsprodukte mit der N-Brom-Verbindung (Br₂, HOBr, ROBr).

Die bisher bekannten Ergebnisse über die Reaktionen von N-Monobromamiden sind nicht einheitlich. Für N-Monobromacetamid, als die hauptsächlich untersuchte Verbindung, wurde bei Zimmertemperatur (in Cyclohexen als Lösungsmittel) Allylbromierung als wesentliche Reaktion gefunden⁵, während in siedendem CCl₄ in Gegenwart von Licht überraschenderweise keine Allylbromierung, sondern Adduktbildung beobachtet wurde¹⁰. Durch Halogensubstitution stark polarisierte N-Monobromamide, wie Trifluor- und Trichloracetamid bilden (in Cyclohexen) bereits bei Zimmertemperatur vorwiegend Addukte⁵.

N,N-Dibromacetamid¹⁰, und vermutlich auch andere N,N-Dibromamide¹, reagieren bei Zimmertemperatur und im Dunkeln ebenfalls unter Adduktbildung, eine Reaktion, die offensichtlich durch die starke Positivierung des Broms (induktiver Effekt des zweiten an den Stickstoff gebundenen Bromatoms bzw. der α -ständigen Halogenatome in CCl₃CONHBr und CF₃CONHBr) begünstigt wird.

Redoxpotential

Wie in einer folgenden Arbeit gezeigt werden wird¹⁹, weisen N-Bromverbindungen, in Wasser gelöst, je nach ihrer Struktur und dem pH-Wert der Lösung, verschieden hohe Redoxpotentiale auf, deren Zahlenwerte ein quantitatives Maß für das Bromierungs- bzw. Oxydationsvermögen der einzelnen Verbindungen darstellen.

Während bezüglich der Acidität der N-Monobromamide ein einfacher und durch induktive Effekte zu erklärender Zusammenhang zwischen Art und Anzahl der α -Halogensubstituenten einerseits und der Dissoziationskonstanten andererseits besteht (Tab. 2), zeigt das Redoxpotential dieser Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert einen Verlauf, für den offensichtlich neben dem induktiven Effekt der α -Halogenatome auch die daraus resultierende unterschiedliche Acidität der Verbindung verantwortlich ist.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich ist, zeigt CF₃CONHBr bei pH 6,7 und 8 überraschenderweise ein niedrigeres Redoxpotential als CH₃CONHBr auf. Mit sinkendem pH-Wert steigen die Potentiale beider Verbindungen, jedoch verschieden stark, so daß bei pH = 2,0 CF₃CONHBr einen um etwa 24 mV höheren Wert erreicht. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß auf Grund der verschiedenen Acidität (siehe Tab. 1) — z. B. bei pH 6 — der Dissoziationsgrad von CH₃CONHBr

0,8%, jener von CF_3CONHBr jedoch über 99% beträgt. Bei pH 2,0 liegt mit einem Ionisationsgrad von 7,4% auch CF_3CONHBr vorwiegend als undissoziierte Verbindung vor.

Es ist unschwer einzusehen, daß die konjugierte Base auf Grund der negativen Ladung schwächer oxydierend wirkt als die undissoziierte Verbindung, so daß das stärkere Ansteigen des Redoxpotentials von CF_3CONHBr mit der Zunahme des Anteils an undissoziierter Verbindung bei sinkendem pH-Wert zusammenhängt, und CF_3CONHBr erst im sauren Gebiet (unter pH 5) die zu erwartende stärkere Oxydationswirkung zeigt. Ein exakter Vergleich der Oxydationswirkung

Tabelle 3. *Redoxpotentiale^a der N-Monobromderivate von Acetamid und Trifluoracetamid in Abhängigkeit vom pH-Wert*

pH-Wert	8	7	6	5	4	3	2	1
CH_3CONHBr	798	834	873	900	928	950	968	979
CF_3CONHBr	608	738	853	901	941	972	992	997

^a In mV, gegen gesätt. Kalomelektrode; $21 \pm 1^\circ\text{C}$; redox-gepuffertes System: $[\text{RCONHBr}] = [\text{Br}^-] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$.

der einzelnen N-Monobromamide ist daher nur in einem Medium möglich, in dem alle Verbindungen undissoziiert vorliegen.

N,N-Dibromamide weisen, bei gleicher Konzentration an jodometrisch titrierbarem Br^+ , durchwegs ein höheres Potential auf als die entsprechenden N-Monobromamide. So beträgt der Unterschied der Potentiale von N-Mono- und N,N-Dibromacetamid bei pH 4,0, wo CH_3CONHBr zu 99,99% als undissoziierte Verbindung und somit in vergleichbarer Form vorliegt, ungefähr 33 mV. Dieses Ergebnis stimmt mit dem sonstigen chemischen Verhalten der beiden Verbindungsklassen überein.

Elektronenspektrum

Während die N,N-Dibromamide ein von der als Chromophor wirkenden NBr_2 -Gruppe^{1, 2} (2 Banden bei 250 und 380 nm) geprägtes Elektronenspektrum zeigen, weisen frisch bereitete Lösungen der N-Monobromamide, in denen noch keine nennenswerten Mengen N,N-Dibromamid durch Disproportionierung entstanden sind, kein besonders gegliedertes Spektrum auf. Im Bereich bis 200 nm ist lediglich ein Peak bei $\approx 210 \text{ nm}$ zu beobachten, der auch bei den bromfreien Amidn und deren N,N-Dibromderivaten, aber auch bei N,N-

Dibrom-*tert.*-butylamin auftritt und daher analytisch nicht signifikant ist. Der extrem lange Ausläufer dieses Peaks reicht bis in den sichtbaren Bereich hinein (≈ 420 nm) und bewirkt, daß konzentrierte Lösungen des sich nicht disproportionierenden $\text{CCl}_3\text{CONHBr}$ ebenfalls, wenn auch sehr schwach, gefärbt sind.

Zum Unterschied von der verhältnismäßig stark absorbierenden NBr_2 -Gruppe, die zur spektroskopischen Identifizierung von NBr_2 -Verbindungen geeignet ist¹, kann jedenfalls bei den N-Monobromamiden keine selektiv der NHBr -Gruppe zuzuordnende Absorptionsbande beobachtet werden, die für eine spektroskopische Identifizierung dieser Verbindungsklasse geeignet wäre.

IR-Spektrum

Lacher, Olson und *Park*²⁰ führten bereits eine IR-spektroskopische Untersuchung einiger N-Monobromacetamide durch und konnten unter anderem zeigen, daß die Verbindungen in der Ketoform vorliegen und durch Wasserstoffbrücken assoziiert sind. Außerdem fanden sie eine Beziehung zwischen der Intensität der N—H-Grundschiwingung und der Bromierungsaktivität der Verbindungen. Sie geben auch eine allgemeine Zuordnung der wichtigsten Molekülschwingungen, nicht jedoch die der N—Br-Schwingung. *Awang* und *Wolfe*¹⁰ ordnen letzterer versuchsweise eine Bande bei $8,2 \mu$ zu. Über die Problematik der Frequenzlage der N—Br-Schwingung siehe auch Lit¹.

Diskussion

Darstellung

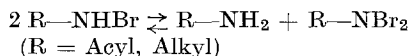
Die N-Monobromierung von Carbonsäureamiden mit *DBI* erweist sich — wie auch die N,N-Dibromierung¹ — als im Laboratorium einfach durchzuführende Synthesemethode. Die problemlose Aufarbeitung der Reaktionsmischung und die hohe Reinheit der anfallenden N-Bromamide ist hierbei eine Folge der speziellen Löslichkeitsverhältnisse: *DBI* und Cyanursäure sind in den verwendeten Lösungsmitteln praktisch unlöslich, so daß das Filtrat nur das N-Monobromamid und dessen Disproportionierungsprodukte enthält. Eine Reinigung durch Umkristallisieren, wobei weitgehende Disproportionierung eintritt, ist möglich, da infolge der vergleichsweise geringen Löslichkeit bei Zimmertemperatur nur wenig N-Monobromamid in Lösung und daher im Gleichgewicht mit N,N-Dibromamid und bromfreien Amid ist.

Andere gebräuchliche Bromierungsmittel, wie *NBS* oder Bromantin, sind, wie auch bei den N,N-Dibromamiden beobachtet wurde¹, nicht geeignet zur Darstellung der N-Monobromamide. Hierfür sind zwei

Gründe verantwortlich: 1. Infolge der geringeren Bromierungskraft, die sich auch in einem niedrigeren Redoxpotential äußert¹⁹, liegt das Gleichgewicht der Bildungsreaktion, Gl. (2) (mit *NBS* oder Bromantin statt *DBI*), mehr auf der linken Seite, d. h., es kommt zu keinem quantitativen Umsatz. 2. Sowohl *NBS* und Bromantin wie auch deren Reduktionsprodukte sind in den verwendeten Lösungsmitteln merklich löslich, so daß eine einfache Trennung der Reaktionsprodukte nicht möglich ist.

Eigenschaften

Innerhalb der bisher bekannten N-Bromverbindungen nehmen die N-Monobromamide entsprechend ihrem Oxydations- bzw. Bromierungsvermögen eine Mittelstellung ein¹. Gemeinsam mit den N-Monobrommonoalkylaminen zeigen sie die Fähigkeit, bereits bei niederen Temperaturen im Sinne einer Autobromierung sich zu disproportionieren.



Die Triebkraft dieser Reaktion, die offenbar durch die — verglichen mit der Reaktionsträgheit der C—Br-Bindung — kinetische Labilität der N—Br-Bindung begünstigt wird, liegt zweifellos im Entropiezuwachs bei Reaktion von links nach rechts. Da die Reaktion in Abwesenheit von Katalysatoren und Licht und zudem in apolaren Medien wie CCl_4 abläuft, kann als Reaktionsmechanismus am ehesten die Umlagerung eines ringförmigen Übergangszustandes angenommen werden, wie er auch bei der Bildung der N,N-Dibromamide bereits formuliert wurde¹. *Wolfe* und *Awang* hingegen erklären das intermediäre Auftreten von N,N-Dibromacetamid bei der Reaktion von N-Monobromacetamid mit Olefinen in siedendem, UV-bestrahltem CCl_4 durch eine radikalische Reaktionskette¹⁰.

Die Disproportionierungsreaktion hat zur Folge, daß Lösungen von N-Monobromamiden nicht *eine*, sondern *drei* Molekelarten enthalten, von denen zwei an Bromierungs- bzw. Oxydationsreaktionen beteiligt sein können; deshalb ist eine exakte Unterscheidung des Reaktionsverhaltens der N-Monobromamide von dem der N,N-Dibromamide erschwert.

Trotzdem können einige Unterschiede aufgezählt werden, die sich auf Grund der verschiedenen Struktur (NHBr- bzw. NBr₂-Gruppe) ergeben bzw. durch elektronische Effekte zum Teil erklärt werden können.

1. N-Monobromamide sind in Wasser gewöhnlich gut löslich und verhalten sich wie schwache Säuren, während N,N-Dibromamide

in Wasser sehr wenig löslich sind und keine sauren Eigenschaften aufweisen.

2. In apolaren Lösungsmitteln sind die N-Monobromamide — auf Grund von Wasserstoffbrücken²⁰ — bedeutend schwerer löslich als die entsprechenden Dibromverbindungen.

3. Die Substitution des N-Wasserstoffs der N-Monobromamide durch Brom bewirkt eine zusätzliche Positivierung der bereits bestehenden N-Bromverbindung (induktiver Effekt), die, bei gleichem Rest R, eine Zunahme der Bromierungs- bzw. Oxydationskraft zur Folge hat. Eine Bestätigung findet diese Beobachtung im Redoxpotential, das bei den N,N-Dibromverbindungen durchwegs höhere Werte zeigt¹⁹.

4. N-Monobromamide sind farblos, während die Dibromverbindungen intensiv orange gefärbt sind¹. Eine ähnlich langwellige Verschiebung und Extinktionserhöhung bei Einführung eines zweiten Halogens am selben Stickstoff findet man auch bei den N-Jodverbindungen²¹.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden zur Entfernung von protonaktiven Substanzen über P_2O_5 destilliert. Dibromisocyanursäure (Merck-Schuchardt, zur Synthese) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die Reinheit der dargestellten Verbindungen wurde jodometrisch (> 98% d. Th.) und auf Grund des Schmelzpunktes (Vergleich mit den Literaturwerten) sichergestellt. Ausb. und Schmelzpunkte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Darstellung der N-Monobromcarbonsäureamide

Variante A

N-Monobromderivate von Monochlor-, Dichlor-, Trichlor-, Trifluor- und Trimethylacetamid

0,02 Mol des Amids und 2,9 g DBI (0,01 Mol) in 40 ml CH_2Cl_2 werden etwa 12 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt, filtriert (ausfallendes Monobromamid wird ggf. vorher durch kurzes Aufkochen in Lösung gebracht) und im Vak. eingedampft. $CH_2ClCONHBr$ wird aus CCl_4 —1,2-Dichloräthan (3:1), die anderen Verbindungen hingegen aus reinem CCl_4 umkristallisiert.

N-Monobromderivate von Acet-, Propion- und Benzamid

Es wurde wie oben gearbeitet, jedoch im Falle von Acet- und Benzamid 30 ml 1,2-Dichloräthan, bei Propionamid jedoch 30 ml CCl_4 verwendet. Nach dem Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgeköcht und das heiße, orange gefärbte Filtrat zur Abkühlung stehengelassen, wobei die N-Monobromderivate auskristallisieren.

Variante B

Bei Rückflußtemperatur genügt $\frac{1}{2}$ Stde. Als Lösungsmittel (≈ 30 ml) eignet sich CCl_4 [CF_3CONHBr , $\text{CCl}_3\text{CONHBr}$, $\text{CH}_2\text{ClCONHBr}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCONHBr}$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONHBr}$] bzw. 1,2-Dichloräthan (CH_3CONHBr , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHBr}$ und $\text{CH}_2\text{ClCONHBr}$).

Durch Versetzen des heißen Filtrats mit Hexan kann im Falle zu hoher Löslichkeit die Ausb. (70–80% d. Th.) erhöht werden. Bei Verwendung reiner Ausgangsverbindungen und unter weitgehendem Lichtausschluß sind nur geringe, die Ausbeute nicht beeinträchtigende Nebenreaktionen (z. B. Br_2 -Entwicklung) zu beobachten.

Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Zu einer Lösung des N-Monobromamids (etwa 0,5 g) in entionisiertem Wasser (etwa 70 ml, $21 \pm 1^\circ\text{C}$) wurde unter Rühren mit einer Bürette 1M-NaOH langsam zufließen gelassen und mit einem pH-Meßgerät, das mit einem Schreiber verbunden war, die Titrationskurve aufgenommen und der Wendepunkt graphisch bestimmt. Die dem pH-Wert der Wendepunkte entsprechenden $\text{p}K_a$ -Werte (Mittelwert von je 3 Messungen) sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Genauigkeit der Methode wurde mit Essigsäure überprüft (Gef.: $\text{p}K_a = 4,7$; Lit.¹⁷: $\text{p}K_a = 4,75$). Die in wäßr. Lösung infolge von Hydrolyse ebenfalls vorhandene unterbromige Säure hat auf Grund der geringen Konzentration und der niederen Dissoziationskonstante ($\text{p}K_a = 8,7$) praktisch keinen Einfluß.

Disproportionierung von N-Monobromacetamid

Photometrische Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Die Messungen wurden mit dem Spektralphotometer RPQ 20A der Fa. Carl Zeiss bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt. Von drei genau abgewogenen, in 1,2-Dichloräthan gelösten Proben von N-Monobromacetamid wurde sofort nach Herstellen der Lösung (zur Bestimmung von ϵ_1) und nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung (> 3 Tage Stehen im Dunkeln bei Zimmertemp.) die Extinktion bei $\lambda = 373$ nm, dem langwelligsten Absorptionsmaximum von $\text{CH}_3\text{CONBr}_2$, gemessen. Die Extinktionskoeffizienten von CH_3CONHBr (ϵ_1) und $\text{CH}_3\text{CONBr}_2$ (ϵ_2) wurden mit $\epsilon_1 = 1,5 \pm 0,3$ bzw. $\epsilon_2 = 145 \pm 3$ bestimmt. K wurde nach Gl. (7) berechnet.

Konzentration Mol/l	Absorption bei $t = 0^*$	A_{Gl}^*	K
$3,87 \cdot 10^{-3}$	0,0055	0,0685	$2,18 \cdot 10^{-2}$
$5,143 \cdot 10^{-3}$	0,007	0,088	$1,99 \cdot 10^{-2}$
$8,75 \cdot 10^{-3}$	0,016	0,142	$1,75 \cdot 10^{-2}$
			Mittelwert:
			$K = 1,97 \cdot 10^{-2}$

* Durchstrahlte Schichtdicke = 1 cm.

Literatur

- ¹ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **104**, 421 (1973).
- ² *W. Gottardi*, Mh. Chem. **104**, 1681 (1973).
- ³ *J. Jander* und *Ch. Lafrenz*, Z. Anorg. Allgem. Chem. **349**, 57 (1967).
- ⁴ *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **15**, 407 (1882).
- ⁵ *J. D. Park*, *H. J. Gerjovich*, *W. R. Lycan* und *J. R. Lacher*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2189 (1952).
- ⁶ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **99**, 815 (1968); Mh. Chem. **100**, 42 (1969); Mh. Chem. **103**, 878 (1972).
- ⁷ *G. P. Ellis* und *J. L. Thomas*, J. Chem. Soc. **1973**, 2781.
- ⁸ *S. Winstein* und *R. B. Henderson*, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2198 (1943).
- ⁹ *Ch. R. Hauser* und *W. B. Renfrow, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 121 (1937).
- ¹⁰ *S. Wolfe* und *D. V. Awang*, Canad. J. Chem. **49**, 1384 (1970).
- ¹¹ *B. A. Koehlin*, *T. H. Kritchevsky* und *T. F. Gallagher*, J. Biol. Chem. **184**, 393 (1950); *R. E. Jones* und *F. W. Kocher*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3682 (1954).
- ¹² *R. E. Buckles* und *J. W. Long*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 998 (1951).
- ¹³ *A. Bowers*, *L. C. Ibanez*, *E. Denot* und *R. Becerra*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4001 (1960).
- ¹⁴ *D. A. Barr* und *R. N. Haszeldine*, J. Chem. Soc. **1957**, 30.
- ¹⁵ *F. Mauquin*, Ann. chim. [8] **22**, 313 (1911).
- ¹⁶ *E. S. Gould*, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie. Verlag Chemie. 1964.
- ¹⁷ Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Company. 1973.
- ¹⁸ *A. Albert* und *E. P. Serjeant*, The Determination of Ionisation Constants. London: Chapman and Hall. 1971.
- ¹⁹ *W. Gottardi*, Redoxpotentiale von N-Bromverbindungen in wäßriger Lösung (in Vorbereitung).
- ²⁰ *J. R. Lacher*, *G. G. Olson* und *J. D. Park*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5578 (1952).
- ²¹ *W. Gottardi*, Mh. Chem. **105**, 611 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. W. Gottardi
Institut für Hygiene II
Universität Innsbruck
Innrain 52
A-6020 Innsbruck
Österreich