

## ZUR CARBONIUMIONENREAKTIVITÄT BEI DER DESAMINIERUNG MIT NITROSYLHALOGENIDEN

G. HEUBLEIN und D. D. RANG

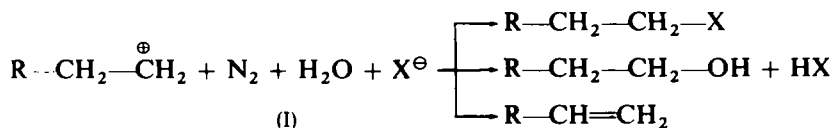
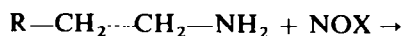
Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR

(Received in Germany 15 November 1971; Received in the UK for publication 30 November 1971)

**Zusammenfassung**— Es wird die Desaminierung von acht strukturell unterschiedlichen Aminen in den Lösungsmitteln Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Hexan und Chloroform mit Hilfe von Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid beschrieben. Aus dem Produktverhältnis von Halogenid- zu Alkoholbildung sowie dem Eliminierungsanteil können Schlussfolgerungen auf die Reaktivität der intermediären Carboniumionen in Abhängigkeit von elektronischen, sterischen und lösungsmittelbedingten Faktoren abgeleitet werden.

**Abstract**— The deamination of eight amines in different solvents with the help of NOCl and NOBr has been described. The solvents used are (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> and CHCl<sub>3</sub>. Based on the quantitative product ratios, the reactivity of carbonium-ion-intermediates are discussed in relation to solvation, electronic and sterical factors.

DAS Auftreten von Carboniumionen als reaktive Zwischenzustände bei organischen Reaktionen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, über die ein umfangreiches Schrifttum existiert.<sup>1</sup> Der überwiegende Teil der Publikationen befasst sich mit der Charakterisierung von Carboniumionen oder deren Verhaltensweisen im Reaktionsverlauf. Besonders der letztgenannte Aspekt wurde häufig am Beispiel von Desaminierungsreaktionen beschrieben,<sup>2,3</sup> bei welchen den Carboniumionen-Zwischenstufen eine sehr hohe Reaktivität zukommt. Die unvollkommene Ausbildung einer Solvathülle führt zu Carboniumionen hoher Elektrophilie, so dass deren Tendenz zur inneren bzw. äusseren Stabilisierung besonders gross ist und häufig die innere Stabilisierung durch Umlagerung oder Eliminierung überwiegt. Während bei der Desaminierung mit salpetriger Säure neben den Reaktionsmöglichkeiten der inneren Stabilisierung nur die Alkoholbildung als äussere Konkurrenzreaktion in Erscheinung tritt, sollte bei Verwendung von Nitrosylhalogeniden nach (I) das Verhältnis zwischen Halogenidbildung und Alkoholbildung zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Stabilität und Reaktivität des Zwischenzustandes besonders geeignet sein.



Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Reaktion nur zum Teil nach (I) abläuft. Durch das freiwerdende Wasser wird das Nitrosylhalogenid teilweise zu Halogenwasserstoff und salpetrige Säure umgesetzt, die ihrerseits zur Desaminierung

unter Alkoholbildung Anlass gibt. Die störende Konkurrenzreaktion dürfte jedoch relativ wenig ins Gewicht fallen, wenn einerseits wasserfreie Lösungsmittel mit geringer Tendenz zur homogenen Mischung mit dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser verwendet werden und andererseits nur relative Vergleiche angestrebt werden. Auf Grund der geringen Stabilität von durch Desaminierung entstandenen Carboniumionen ist eine direkte kinetische Untersuchung der konkurrierenden Folgereaktionen im allgemeinen nicht gegeben. Unter der Voraussetzung, dass alle Carboniumionen verbrauchenden Reaktionsschritte irreversibel sind und damit eine thermodynamische Kontrolle ausgeschlossen ist, können die analytisch zu ermittelnden Produktverhältnisse direkt proportional den jeweiligen Geschwindigkeiten, die zu ihrer Bildung geführt haben, gesetzt werden.<sup>4</sup> Entsprechend dem Reaktionsschema (I) sind die Konzentrationen an Halogenidionen und Wasser gleich. Für ein Paar produktbildender Reaktionsschritte, die zu  $[P_{\text{Hal.}}]$  und  $[P_{\text{Alk.}}]$  führen, gilt dann:

$$\frac{[P_{\text{Hal.}}]}{[P_{\text{Alk.}}]} = \frac{k_{\text{Hal.}} [X^-]}{k_{\text{Alk.}} [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{II})$$

Das Produkt- bzw. Geschwindigkeitsverhältnis in (II) wird einerseits von der Nucleophilie des Halogenidions und des Wassers abhängen und andererseits von der inneren Stabilisierung des Carboniumions. Dementsprechend würde man eine bevorzugte Halogenidbildung bei hoher Carboniumionenreaktivität erwarten und umgekehrt sollte mit Zunahme der inneren und äusseren Stabilisierung des Carboniumions die Alkoholbildung erhöht werden. Dieser wechselseitige Zusammenhang wird im Folgenden durch das Verhältnis  $k_{\text{Hal.}}/k_{\text{Alk.}}$  zur Kennzeichnung relativer Stabilitätsverhältnisse von Carboniumionen gemäss (III) untersucht und anhand elektronischer, sterischer und solvatbedingter Faktoren diskutiert.

$$\text{Stabilität} \sim \frac{a}{k_{\text{Hal.}}/k_{\text{Alk.}}} \quad (\text{III})$$

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in Tabelle 1 angegebenen primären Amine wurden in den vier wasserfreien Lösungsmitteln Äther, Tetrachlorkohlenstoff, n-Hexan und Chloroform mit Nitrosylchlorid bzw. Nitrosylbromid bei  $-15$  bis  $-20^\circ$  desaminiert. Die niedrige Reaktionstemperatur ist erforderlich, um die Nitrosylhalogenide zu stabilisieren, die bei Raumtemperatur bereits zu 0.5% (NOCl) bzw. 7% (NOBr) in Halogen und NO gespalten sind.<sup>5</sup>

Wie im experimentellen Teil näher erläutert wird, erfolgte die Produktanalyse nach drei unabhängigen Methoden (Gaschromatographie, IR-Spektroskopie, Halogenanalyse), deren Ergebnisse als Mittelwerte in Tabelle 1 zusammengefasst sind.<sup>6</sup>

In Tabelle 1 bedeutet  $k_{\text{C}}/k_{\text{A}}$  das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten für das jeweilige Chlorid ( $k_{\text{C}}$ ) bzw. den Alkohol ( $k_{\text{A}}$ ), während  $k_{\text{B}}/k_{\text{A}}$  das entsprechende Verhältnis der Bromid- ( $k_{\text{B}}$ ) zur Alkoholbildung ( $k_{\text{A}}$ ) darstellt.

Erwartungsgemäss wird der Wert  $k_{\text{B}}/k_{\text{A}}$  stets höher gefunden als  $k_{\text{C}}/k_{\text{A}}$ , da die grössere nucleophile Kraft des Bromanions der Konkurrenz mit dem bei der Reaktion

TABELLE 1. VERHÄLTNIS ZWISCHEN HALOGENID- UND ALKOHOLBILDUNG BEI DER DESAMINIERUNG MIT NOCl ( $k_C/k_A$ ) BZW. NOBr ( $k_B/k_A$ ) IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN

Amin	Äther		CCl <sub>4</sub>		n-Hexan		HCCl <sub>3</sub>	
	$k_C/k_A$	$k_B/k_A$	$k_C/k_A$	$k_B/k_A$	$k_C/k_A$	$k_B/k_A$	$k_C/k_A$	$k_B/k_A$
Phenäthyl-	1.17	1.61	2.09	2.64	2.5	2.9	3.02	3.08
Benzyl-	1.13	1.19	1.21	1.57	1.95	2.56	2.92	2.95
Diphenylmethyl-	0.69	0.72	0.75	0.79	0.76	0.78	0.78	0.81
Cyclohexyl-	0.88	0.89	1.10	1.41	1.20	1.50	1.43	1.60
1-Isopropylcyclohexyl-	0.80	0.83	1.16	1.18	1.18	1.20	1.21	1.23
1-Phenylcyclohexyl-	0.76	0.78	0.84	0.86	0.87	0.87	0.88	0.89
1-Methylcyclohexyl-	0.60	0.65	0.65	0.68	0.68	0.69	0.71	0.76
Apocamphylamin-1	3.5	3.9	3.72	4.1	3.8	4.25	4.01	4.9

entstehenden Wasser weniger stark unterliegt als im Falle des Chloranions. Bei der Desaminierung von Aminen mit salpetriger Säure in wässriger Lösung konnte dieser Unterschied ebenfalls nachgewiesen werden.<sup>7</sup>

Besonders eindeutig ist der Einfluss des Lösungsmittels auf die Konkurrenzreaktion zwischen Halogenid- und Alkoholbildung sichtbar. In Relation zu dem Inertlösungsmittel n-Hexan ist das Produktverhältnis in Diäthyläther auffallend niedriger. Durch die nucleophilen Eigenschaften des Äthers kann die Lebensdauer der zwischenzeitlich gebildeten Carboniumionen infolge spezifischer Solvataion erhöht und somit die Alkoholbildung gegenüber der Halogenidbildung begünstigt werden. In dem unpolaren Tetrachlorkohlenstoff befinden sich die Werte zwischen denen in Hexan und Äther. Die stärkere Polarisierbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffs auf Grund der freien Elektronenpaare an den Chloratomen ist z.B. aus den Differenzen von Dipolmomentmessungen in CCl<sub>4</sub> und Hexan bekannt. In gleicher Weise könnte durch Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem elektropositiven Ladungsträger, dessen Lebensdauer erhöht werden und somit, wenn auch deutlich schwächer, dem Äther ähnliche Verhältnisse vorliegen.

TABELLE 2. VERGLEICH DER VERHÄLTNISSE ZWISCHEN HALOGENID- UND ALKOHOLBILDUNG IN ABWESENHEIT ( $k_C/k_A$ ) BZW. IN GEGENWART VON P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ALS TROCKENMITTEL ( $(k_C/k_A)_{P_2O_5}$ ), FÜR DIE DESAMINIERUNG MIT NOCl

Amin	Äther			CCl <sub>4</sub>			HCCl <sub>3</sub>		
	$\frac{k_C}{k_A}$	$\left(\frac{k_C}{k_A}\right)_{P_2O_5}$	$\Delta$	$\frac{k_C}{k_A}$	$\left(\frac{k_C}{k_A}\right)_{P_2O_5}$	$\Delta$	$\frac{k_C}{k_A}$	$\left(\frac{k_C}{k_A}\right)_{P_2O_5}$	$\Delta$
Phenäthyl-	1.17	3.07	2.53	2.09	3.24	1.15	3.02	3.75	0.73
Benzyl-	1.13	2.04	0.91	1.21	1.96	0.75	2.92	3.5	0.58
Diphenylmethyl-	0.69	0.81	0.12	0.75	0.85	0.10	0.78	0.9	0.12
Cyclohexyl-	0.86	1.08	0.22	1.1	1.5	0.4	1.43	1.83	0.40
1-Isopropylcyclohexyl-	0.8	1.18	0.38	1.16	1.19	0.03	1.20	1.43	0.23
1-Phenylcyclohexyl-	0.76	0.86	0.10	0.84	0.88	0.04	0.88	1.03	0.15
1-Methylcyclohexyl-	0.6	0.67	0.07	0.65	0.70	0.05	0.71	0.8	0.09

Interessanterweise sind die Werte der Produktverhältnisse in Chloroform noch etwas höher als in n-Hexan. Dieser Befund deutet daraufhin, dass Chloroform infolge seiner C—H-Acidität als Akzeptorlösungsmittel fungiert und somit eine besondere Wechselwirkungstendenz zu Nucleophilen (Halogenanion, Wasser) zeigt. In diesem Lösungsmittel sollte daher die Elektrophilie des Carboniumions und damit seine Reaktivität grösser sein. Im konkurrierenden Reaktionsschritt scheint dann der Ladungsausgleich mit dem Halogenanion die schnellere Reaktion zu sein. Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, wenn das während der Reaktion gebildete Wasser durch Zugabe von  $P_2O_5$  teilweise gebunden wird. Die Tabellen 2 und 3 zeigen dies deutlich und lassen gleichzeitig erkennen, dass die Differenz der Werte in Gegenwart bzw. Abwesenheit des Trockenmittels im Falle des Äthers am grössten ist. Damit wird die oben beschriebene Annahme der stärkeren äusseren Stabilisierung des Carboniumions durch Solvation und die damit verbundene Begünstigung der Konkurrenzreaktion mit dem Wasser nachdrücklich unterstrichen.

TABELLE 3. VERGLEICH DER VERHÄLTNISSE ZWISCHEN HALOGENID- UND ALKOHOLBILDUNG IN ABWESENHEIT ( $k_B/k_A$ ) BZW. IN GEGENWART VON  $P_2O_5$  ALS TROCKENMITTEL ( $(k_B/k_A)_{P_2O_5}$ ), FÜR DIE DESAMINIERUNG MIT NOBr

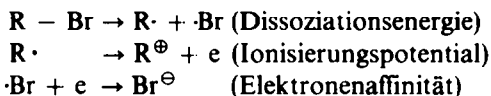
Amin	Äther			$CCl_4$			$HCCl_3$		
	$\frac{k_B}{k_A}$	$\left(\frac{k_B}{k_A}\right)_{P_2O_5}$	$\Delta$	$\frac{k_B}{k_A}$	$\left(\frac{k_B}{k_A}\right)_{P_2O_5}$	$\Delta$	$\frac{k_B}{k_A}$	$\left(\frac{k_B}{k_A}\right)_{P_2O_5}$	$\Delta$
Phenäthyl-	1.61	3.84	2.23	1.04	2.64	1.6	3.1	4.4	1.3
Benzyl-	1.19	2.16	0.97	1.57	2.1	0.53	2.95	3.65	0.7
Diphenylmethyl-	0.72	0.85	0.13	0.79	0.92	0.20	0.81	1.01	0.20
Cyclohexyl-	0.89	1.07	0.18	1.41	1.75	0.34	1.6	2.1	0.5
1-Isopropylcyclohexyl-	0.83	1.05	0.22	1.18	1.27	0.09	1.23	1.7	0.47
1-Phenylcyclohexyl-	0.78	0.9	0.12	0.86	0.96	0.10	0.89	1.10	0.21
1-Methylcyclohexyl-	0.65	0.72	0.07	0.68	0.75	0.07	0.76	0.85	0.09

Der Einfluss des Trockenmittels in Hexan als Lösungsmittel wurde nicht in die Tabellen 2 und 3 aufgenommen, da die Differenz nur im Falle des Phenäthylamins  $\sim 0.3$  betrug und bei den anderen Aminen unter diesem Wert lag.

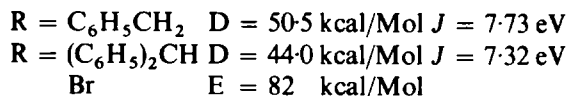
Neben der somit festgestellten äusseren Stabilisierung der Carboniumionen kann der Tabelle 1 auch der Einfluss der inneren Stabilisierung entnommen werden. Aus den Tabellen 1–3 geht hervor, dass vom Phenäthylcarboniumion zum Diphenylmethylcarboniumion, also mit zunehmender innerer Stabilisierung, das Produktverhältnis abnimmt und beim Diphenylmethylcarboniumion schliesslich unter dem Wert eins zu liegen kommt. Die Unterschiede sind in Gegenwart von  $P_2O_5$  verständlicherweise eindeutiger als ohne Trockenmittel. In Tabelle 4 sind für die mit Phenylgruppen substituierten Carboniumionen die theoretisch berechneten Reaktionsenthalpien  $\Delta_R H$  für die Ionenbildung in der Gasphase nach folgender Gleichung enthalten:<sup>8</sup>



Soweit experimentelle Daten zur Verfügung standen, erhält man die Reaktionsenthalpie als Summe der Werte folgender Teilreaktionen (Variante A):

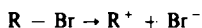


Für die nachstehenden Reste R standen die entsprechenden Energiewerte zur Verfügung:<sup>9</sup>



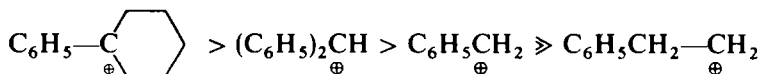
Wenn keine experimentellen Werte vorhanden sind, können über die Berechnung der induktiven Indices (*J*) der Reste R Abschätzungen für  $\Delta_R H$  erhalten werden. Das Verfahren wurde an anderer Stelle ausführlich dargestellt (Variante B).<sup>8</sup>

TABELLE 4. THEORETISCH BERECHNETE CARBONIUMIONENSTABILITÄTEN FÜR DIE GASPHASENREAKTION



R	$\Delta_R H$ (kcal/Mol)	Variante
$C_6H_5CH_2CH_2$	249	B; $J = -0.00605$
$C_6H_5CH_2$	147	A
$(C_6H_5)_2CH$	131	A
1-Phenylcyclohexyl	104	B; $J = -0.0204$

Für die Stabilität der betrachteten Carboniumionen kann somit folgende Reihenfolge angenommen werden:



Ein Vergleich mit den Werten in Tabellen 1-3 zeigt deutlich die zunehmende Konkurrenzreaktion mit dem Wasser bei Erhöhung der inneren Stabilisierung und damit der Lebensdauer der Carboniumionen, wie sie durch Tabelle 4 ausgedrückt wird.

Für die Cyclohexylcarboniumionen müssen neben der inneren Stabilisierung durch induktive bzw. mesomere Effekte noch sterische Besonderheiten berücksichtigt werden. Wie die Tabellen 1-3 zeigen, liegen die Produktverhältnisse vor allem bei den substituierten Cyclohexylaminen relativ niedrig, meist kleiner als eins. Die Werte sind jedoch nicht direkt mit den anderen Aminen vergleichbar, da im Falle der Cyclohexylcarboniumionen ein sehr hoher Eliminierungsanteil vorliegt. In Tabelle 5 sind die Prozentanteile bei der Desaminierung der zur Eliminierung befähigten Amine zusammengestellt.

Vom Cyclohexylcarboniumion zum 1-Methylcyclohexylcarboniumion erfolgt ein erheblicher Anstieg der Eliminierung, der bei den grösseren Substituenten Phenyl

TABELLE 5. VERGLEICH DER OLEFINBILDUNG BEI DEN ZUR ELIMINIERUNG BEFÄHIGTEN AMINEN

(in Prozent)

a = ohne  $P_2O_5$ b = mit  $P_2O_5$ 

Amin		Äther		$CCl_4$		n-Hexan		$HCCl_3$	
		NOCl	NOBr	NOCl	NOBr	NOCl	NOBr	NOCl	NOBr
Phenäthyl-	a	4	1.33	4	1.04	3	1.2	2	1.51
	b	4	1.43	5	1.15			5	2.15
Cyclohexyl-	a	12.5	8.6	18.7	12.6	16.4	15.6	13.1	10.55
	b	16.5	16.0	20.5	15.0			14.0	13.4
1-Methylcyclohexyl-	a	27.9	26.0	27.7	25.0	27.5	25.5	26.5	23.8
	b	29.9	27.0	28.0	26.1			27.0	24.0
1-Phenylcyclohexyl-	a	27.0	25.0	28.0	24.5	27.5	24.8	25.4	24.0
	b	29.0	26.5	29.0	25.8			25.5	25.2
1-Isopropyl- cyclohexyl-	a	33.2	30.2	31.0	28.1	31.4	28.5	29.4	27.9
	b	33.5	31.8	32.1	29.5			30.1	28.5

und Isopropyl noch eine leichte Steigerung erfährt. Als Ursache für den hohen Eliminierungsanteil bei Cyclohexylcarboniumionen muss die sterische Hinderung beim Angriff des nucleophilen Agens (Halogenanion oder Wasser) betrachtet werden. Mit grosser Wahrscheinlichkeit nehmen die 1-Substituenten (H, Methyl, Phenyl, Isopropyl) eine "quasi-äquatoriale" Position am Carboniumion ein, so dass der nucleophile Angriff nur aus der "achsialen Richtung" her erfolgen kann. Der damit verbundenen "1,3-Hinderung" am Cyclohexan versucht das System durch Protoneneliminierung am Nachbarkohlenstoffatom als Form einer "inneren Stabilisierung" auszuweichen.

Wie Tabelle 1 zeigt, wird die höchste Carboniumionenreaktivität schliesslich beim 1-Apocamphyl-Carboniumion gefunden. Bekanntlich handelt es sich hierbei um ein Brückenkation, dessen ebene Anordnung aus sterischen Gründen verhindert ist. Die energetisch ungünstige, nichtplanare Struktur des Carboniumions erklärt dessen geringe Stabilität und die damit verbundene hohe Reaktivität. Die mit knapp 50% höchste Halogenidbildung beim Vergleich der hier untersuchten Amine, sowie der auch im Donatorlösungsmittel Äther relativ geringe Alkoholanteil unterstreichen die hohe Carboniumionenreaktivität. Neben Halogenid- und Alkoholbildung werden bei der Desaminierung des Apocamphylamin-1 zu etwa 30% nicht näher untersuchte Produkte erhalten, die vermutlich durch Umlagerungsreaktionen entstanden sind.

#### EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Amine und der Nitrosylhalogenide sowie der zur analytischen Bestimmung erforderlichen Vergleichssubstanzen (Halogenverbindungen, Alkohole, Olefine) erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften.<sup>6</sup> Die Amine wurden über die Hydrochloride gereinigt und auf diese Weise gaschromatographisch rein erhalten. Zur Darstellung der Nitrosylhalogenide wurde in beiden Fällen vom Nitrosylhydrogensulfat<sup>10</sup> ausgegangen und durch Umsetzung mit NaCl bzw. NaBr das NOCl bzw. NOBr erhalten. Die Nitrosylhalogenide sind leicht zersetzlich und wurden deshalb stets in kristalliner Form (in Trockeneis) aufbewahrt und vor ihrem Einsatz zur Desaminierung frisch destilliert.

Für die Desaminierungsreaktion löst man 1 g des jeweiligenamins in 100 ml eines wasserfreien Lösungsmittels und tropft unter Kühlung des Reaktionsgefäßes auf  $-15$  bis  $-20^{\circ}$ , das Nitrosylhalogenid im gleichen Lösungsmittel gelöst aus einem Tropftrichter zu, der mit einem mit Trockeneis gefüllten Kühlmantel umgeben ist. Die Zugabe des Nitrosylhalogenids erfolgt bis die Lösung gegen Lackmuspapier sauer reagiert. Danach werden noch 2 Stunden unter Kühlung und schliesslich eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Bei den Versuchen in Gegenwart von  $P_2O_5$  als Trockenmittel ist es erforderlich, dass die Reaktionsmischung stark gerührt wird, da andernfalls die Reproduzierbarkeit der Produktverhältnisse verringert wird. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man vom mitgebildeten Aminhydrogenhalogenid ab, schlemmt den Niederschlag mehrfach im betreffenden Lösungsmittel auf und wäscht die gesammelten Filtrate mit destilliertem Wasser neutral. Nach Trocknung über  $Na_2SO_4$  wird die Lösung unter möglichst schonenden Bedingungen bis zu einem Volumen von 10 ml eingengt und mit Hilfe der Gaschromatographie, IR-Spektroskopie bzw. der Halogenbestimmung quantitativ analysiert.

Zur Aufnahme der Gaschromatogramme wurde der GCHF 18:2 der Fa. Giede, Berlin verwendet. Als Trennsäulenfüllung diente für das Bromidgemisch Carbowax (Polyäthylenoxid/Porolith) und für das Chloridgemisch DNP (Dinonylphthalat/Diaphoril). Die Auswertung der Peakflächen zur Bestimmung des Molverhältnisses der Reaktionsprodukte erfolgte mit einer etwa 10%igen Genauigkeit in üblicher Weise.<sup>11</sup>

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen. Die quantitative Charakterisierung erfolgte anhand von Eichkurven, die für jedes Reaktionsprodukt auf Grund geeigneter Banden (Alkohole um  $3600\text{ cm}^{-1}$ , Halogenide zwischen  $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ , Olefine um  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) aufgestellt werden mussten.

Wenn das Produktgemisch nur aus Alkohol und Halogenid bestand (Benzylamin, Diphenylmethylamin), liess sich auch die Halogenanalyse anwenden. Der Alkoholanteil kann dann durch Differenzrechnung ermittelt werden. Die Genauigkeit der drei Methoden für alle acht Amine war unterschiedlich. IR-spektroskopisch konnten alle Produkte analysiert werden. Um die durch Wasserstoffbrückenbindung beeinträchtigte Genauigkeit der Alkoholbestimmung zu sichern, musste mindestens eine weitere Methode mit dem gefundenen Wert übereinstimmen. Dazu eignete sich die Gaschromatographie besonders für die Untersuchung von Phenäthylamin, Benzylamin und die substituierten Cyclohexylamine, während bei der Desaminierung von Benzylamin, Diphenylmethylamin und Apocamphylamin-1 die Halogenbestimmung gute Referenzwerte ergab.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> D. Bethell u. V. Gold, *Carbonium Ions*. Academic Press, London u. New York (1967)
- <sup>2</sup> J. H. Ridd, *Quart. Rev.* **15**, 418 (1961)
- <sup>3</sup> W. Kirmse, *Chem. Ber.* **103**, 925 (1970); J. Clair u. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3182 (1970)
- <sup>4</sup> vergl. Zit. 1, S. 161
- <sup>5</sup> J. W. George, *Progr. Inorg. Chem.* **2**, 33 (1960)
- <sup>6</sup> Do dinh Rang, *Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena* (1971)
- <sup>7</sup> C. J. Collins u. B. M. Benjamin, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2519 (1968)
- <sup>9</sup> V. I. Vedenev u.a., *Dissoziationsenergien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten* (Russ.), Moskau (1962)
- <sup>10</sup> P. D. Bartlett u. L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3184 (1939)
- <sup>11</sup> G. Hesse, *Chromatogr. Prakt., Leipzig* 196 (1968)