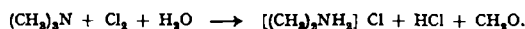


Über die Umsetzung von tertiären Aminen mit Chlor in wäßriger Lösung

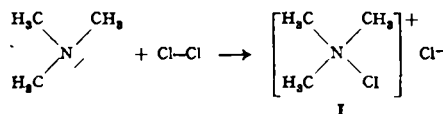
Von Prof. Dr. H. BÖHME und Dr. W. KRAUSE, Marburg/Lahn

L. Horner hat Vorstellungen über die oxydative Entalkylierung von tertiären Aminen und Äthern entwickelt¹⁾ und ist dabei auf die Umsetzung von tertiären Aminen mit Halogenen eingegangen. Er deutet sie als eine über „Durchgangsradiakale“ verlaufende Ketten-Reaktion. Der Gesamtumsatz soll ablaufen nach:



Die Reaktion zwischen Triäthylamin und Chlor ist experimentell von J. Meisenheimer²⁾ untersucht worden. Danach bleibt beim Zusammengeben äquimolarer wäßriger Lösungen stets ein Teil des Halogens unverbraucht, und die Reaktions-Lösung enthält die Hydrochloride von Diäthyl- und Triäthylamin nebeneinander. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung gleicher Mole Trimethylamin und Chlor in wäßriger Lösung. Wir fanden, daß stets ein Teil des Halogens nicht verbraucht wird, dessen Menge sich nach Zusatz angesäuertes Kaliumjodid-Lösung jodometrisch ermitteln läßt. Dabei sei zunächst dahingestellt, ob es sich um freies Chlor handelt oder um unterchlorige Säure bzw. Abkömmlinge davon. Charakteristisch ist, daß die Menge dieser oxydierend wirkenden Substanz beim Stehenlassen allmählich abnimmt, daß sie aber auch nach mehreren Wochen noch nachweisbar ist. Ferner ließen sich in der Reaktionslösung die Hydrochloride von Dimethyl- und Trimethylamin nebeneinander nachweisen und nach einem kürzlich beschriebenen Verfahren³⁾ auch quantitativ bestimmen. Wie Tab. 1 zeigt, findet man beim Zusammengeben von Chlor und Trimethylamin in wäßriger Lösung etwa 60 bis 65% des Trimethylamins unverändert wieder, während der Rest als Dimethylamin vorliegt. Auch nach 14 Tagen ist keine Änderung in diesem Mengenverhältnis eingetreten, obwohl die Menge der oxydierend wirkenden Substanz nach dieser Zeit auf etwa $\frac{1}{10}$ des ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Der Gesamtumsatz erfolgt also nicht im Sinne der oben angegebenen Bruttogleichung.

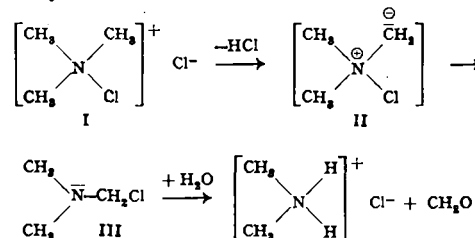
Gegen die Hornersche Auffassung spricht u. E. ferner, daß es gelang⁴⁾, bei der Umsetzung von Chlor und Trimethylamin in Tetrachlorkohlentstoff ein farbloses, kristallines Additionsprodukt zu isolieren, dem die Konstitution des Chloro-trimethyl-ammonium-chloride (I) zugeschrieben wurde.



Die entspr. Bromverbindung⁴⁾ ist wesentlich beständiger und läßt sich auch bei der Umsetzung in wäßriger Lösung isolieren. Damit lag nahe, daß aus Chlor und Trimethylamin in wäßriger Lösung gleichfalls zunächst (I) entsteht, dessen Isolierung unter diesen Bedingungen nicht gelingt. Der Versuch zeigt, daß in Tetrachlorkohlentstoff-Lösung hergestelltes (I) sich tatsächlich in Wasser umgehend löst. Wurde direkt nach dem Auflösen sowie nach 14-tägigem Stehenlassen bei 25° der Gehalt an oxydierend wirkender Substanz sowie an Dimethyl- und Trimethylamin ermittelt, so wurden ähnliche Verhältnisse gefunden (Tab. 1), wie beim Zusammengeben äquimolarer wäßriger Lösungen von Chlor und Trimethylamin.

Somit ist wahrscheinlich, daß bei der Umsetzung von Chlor und Trimethylamin in wäßrigem Medium zunächst (I) entsteht, das alsbald zerfällt. Durch induktive Wirkung des Ammoniumstickstoffes wird der Koh-

lenstoff einer Methyl-Gruppe negativ induziert und spaltet eines seiner Wasserstoff-Atome als Proton ab. (II) erleidet eine Ylid-Umlagerung⁵⁾ und (III) entsteht, das in wäßriger Lösung in Dimethylamin-hydrochlorid und Formaldehyd zerfällt.



Der abgespaltene Chlorwasserstoff reagiert mit einer zweiten Molekel (I) und bildet Trimethylamin-hydrochlorid und elementares Chlor. Chlor und Wasser setzen sich ins Gleichgewicht: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HOCl}$. Der hier gebildete Chlorwasserstoff kann wie oben mit einer dritten Molekel (I) weiter reagieren. Es müssen damit in der wäßrigen Lösung zunächst Trimethylamin-hydrochlorid und unterchlorige Säure in äquivalenter Menge vorliegen, was in Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen steht. Die allmähliche Abnahme der oxydierend wirkenden Substanz ist durch Nebenreaktionen der unterchlorigen Säure zu erklären⁶⁾. Daß die Mengenverhältnisse von Dimethyl- und Trimethylamin nach 14 Tagen unverändert gefunden werden, obwohl die Menge oxydierend wirkender Substanz auf etwa den 10. Teil sinkt, zeigt, daß dieses Verhältnis beim Lösen von (I) in Wasser, bzw. beim Zusammengeben der wäßrigen Lösungen von Chlor und Trimethylamin festgelegt wird. Schwankungen bei verschiedenen Ansätzen erklären sich zwanglos, da man es mit mehreren, sich z. T. überlagernden und miteinander verknüpften Gleichgewichten zu tun hat.

Wie weit das von Horner entwickelte Reaktionsschema für die Umsetzung zwischen Äthern und Chlor zutrifft, kann erst auf Grund experimenteller Unterlagen entschieden werden. Bei den Thioäthern ist in erster Phase eine ähnliche Umsetzung wahrscheinlich wie bei den tertiären Aminen. Es gelingt auch hier bei Anwendung von Tetrachlorkohlentstoff als Lösungsmittel kristalline Additionsprodukte zu isolieren, die bei Zimmertemperatur und Abwesenheit von Wasser unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in α -halogenierte Thioäther übergehen⁷⁾. Bei Anwesenheit von Wasser werden die „Sulfid-dihalogenide“ hingegen unter Bildung von Sulfoxiden hydrolysiert.

Eingeg. am 18. Dezember 1950

Entgegnung auf die obige Untersuchung

Von Prof. Dr. L. HORNER unter Mitarbeit von G. PODSCHUS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

Es sei vorweggenommen, daß die genauere Untersuchung der Umsetzung von tertiären Aminen mit Chlor in wäßriger Lösung zu einer Reihe von Befunden geführt hat, die mit den Anschauungen von H. Böhme und W. Krause nicht zu vereinbaren sind. Unsere Ergebnisse stehen in Widerspruch zur Annahme eines polaren Reaktionsablaufes, sprechen aber für Radikale als intermediäre Reaktionspartner.

¹⁾ Vgl. G. Wittig, Liebigs Ann. Chem. 560, 116 [1948].
²⁾ Für die jodometrische Bestimmung wäre es ohne Belang, wenn Teile der unterchlorigen Säure in der wäßrigen Lösung mit Dimethylamin weiterreagieren würden



J. Weil u. J. C. Morris, J. Amer. chem. Soc. 71, 1664 [1949].

C. R. Edmond u. F. G. Soper, J. chem. Soc. [London] 1949, 2942.

³⁾ H. Böhme, H. Fischer u. R. Frank, Liebigs Ann. Chem. 563, 54 [1949].

¹⁾ Diese Ztschr. 62, 359 [1950].

²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 1148 [1913].

³⁾ H. Böhme u. W. Krause, Chem. Ber. 84, 170 [1951].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 2161 [1905].

	ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ für 250 ml Versuchsflg.	mval oxydier. Subst. i. Gesamtmenge	ml 1 n-HCl z. Neutralis. d. in 250 ml Versuchsflg. enthält. flücht. Amine	mmol flücht. Amin i. Gesamtmenge	mg N-Dimethyl-N'- phenyl-thioharnstoff aus 250 ml Versuchsflg.	mmol Dimethylamin i. Gesamtmenge	mg Trimethyl-phenacyl- ammonium-bromid aus 250 ml Versuchsflg.	mmol Trimethylamin i. Gesamtmenge	ml 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ für 250 ml Versuchsflg.	mval oxydier. Subst. i. Gesamtmenge	ml 1 n-HCl zur Neutralis. d. in 250 ml Versuchsflg. enthält. flücht. Amine	mmol flücht. Amin i. Gesamtmenge	mg N-Dimethyl-N'- phenyl-thioharnstoff aus 250 ml Versuchsflg.	mmol Dimethylamin i. Gesamtmenge	mg Tri-methyl-phen- acyl-ammonium-bromid aus 250 ml Versuchsflg.	mmol Tri-methylamin i. Gesamtmenge
	3 min. nach Zusammengeben								nach 14-tägigem Stehen bei 25° C							
48,5 mmol (CH ₃) ₃ N 48,5 mmol Cl ₂ Wasser auf 1000 ml	142,5	57,0	11,80	47,2	858	19,0	1797	27,9	20,0	8,0	11,65	46,6	845	18,8	1768	27,5
34,6 mmol (CH ₃) ₃ N 34,6 mmol Cl ₂ Wasser auf 1000 ml	116,5	46,6	8,61	34,4	456	10,1	1452	22,5	17,7	7,1	8,51	34,1	490	10,9	1493	23,1
27,2 mmol [(CH ₃) ₂ NCl]Cl Wasser auf 1000 ml	112,5	45,0	6,78	27,2	196	4,4	1440	22,3	10,2	4,1	6,67	26,7	189	4,1	1445	22,4
25,8 mmol [(CH ₃) ₂ NCl]Cl Wasser auf 1000 ml	106,5	42,6	6,33	25,3	193	4,3	1322	20,5	10,0	4,0	6,36	25,4	198	4,4	1306	20,3

Tabelle 1