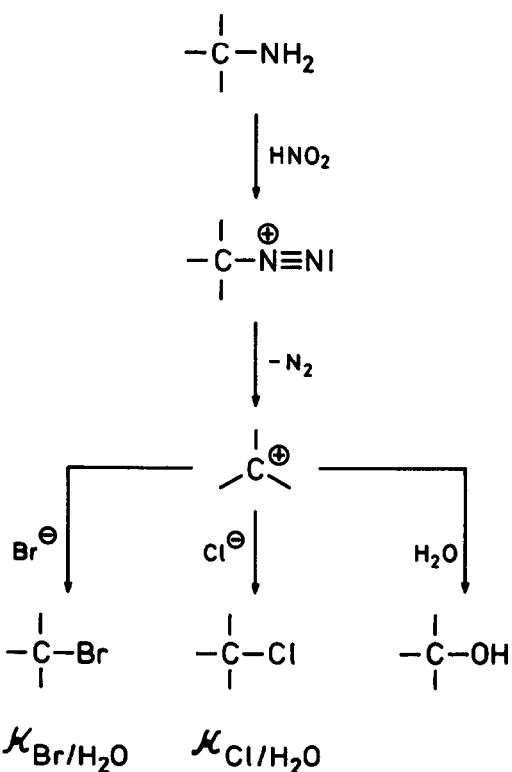


MICELLPHÄNOMENE BEI  
DESAMINIERUNGSREAKTIONEN

R. Singer<sup>1</sup>, E. Eibler und J. Sauer \*

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg (West-Germany)

**Abstract:** Desamination reactions of primary amines in water in the presence of chloride and bromide ions yield ROH, RCl and RBr besides alkenes; the competition constants  $\kappa$  for the nucleophilic substitution reactions are strongly influenced by micelles.



Desaminierungen an aliphatischen und aromatischen primären Aminen sind in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht worden<sup>2, 3</sup>. Insbesondere durch die Untersuchungen von Moss wurde der Einfluß von Micellen auf diesen Reaktionstyp bekannt; sowohl die Geschwindigkeit der Desaminierung als auch der  $\text{S}_N$ -Anteil der Reaktion reagieren auf Micellbildung<sup>4</sup>. Über den Einfluß von Micellen auf organisch-chemische Reaktionen wird in jüngster Zeit in zunehmendem Maß berichtet<sup>5</sup>.

Wir haben vor Jahren als Modellsystem für Untersuchungen über einen möglichen Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität von Carbenium-Ionen gegenüber Nucleophilen die Desaminierung primärer aliphatischer und aromatischer Amine gewählt<sup>1</sup>. In Gegenwart definierter Konzentrationen an Chlorid- und Bromid-Ionen (0.5 - 4.5 M) wurden primäre Amine mit  $\text{NaNO}_2$  in wässriger  $\text{HClO}_4$ -Lösung (pH 4-5) bei Raumtemperatur

umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse lieferte bei konstanter Amin-Konzentration (meist > 0.1 molar) aus der Bestimmung der Reaktionsprodukte RCl, RBr und ROH bei Variation der Nucleophilikonzentration die Konkurrenzkonstanten  $\kappa_{\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}}$  bzw.  $\kappa_{\text{Br}/\text{H}_2\text{O}}$ <sup>6</sup>. Bei der Desaminierung von 1-Amino-bicyclo[2.2.1]heptan, 1-Amino-bicyclo[2.2.2]octan, 1-Aminoadamantan, Anilin, Benzylamin, Cyclohexylamin und Cyclopentylamin fanden wir Werte zwischen 2-5 ( $\kappa_{\text{Cl}}$ ) bzw. 3-7 ( $\kappa_{\text{Br}}$ ); damals unerklärlich lieferten analoge Konkurrenzexperimente für 1-Hexyl- bzw. 1- und 2-Octylamin wesentlich höhere Konkurrenzkonstanten ( $\kappa_{\text{Cl}} = 7-25$  bzw.  $\kappa_{\text{Br}} = 18-65$ ). Eine Variation von  $[\text{R-NH}_2]$  zu kleineren Amin-Konzentrationen war uns damals wegen des Fehlens der Kapillargaschromatographie nicht möglich.

Unter Verwendung dieser empfindlicheren Analysentechnik konnten wir nun bei weitgehend konstanten Halogenidkonzentrationen nach Zerstörung von  $\text{NaNO}_2$ -Überschüß und RONO die Abhängigkeit der  $\kappa$ -Werte von der Konzentration  $[\text{R-NH}_2]$  untersuchen. Abb. 1-3 geben eine Auswahl der Meßdaten wieder, die es gestatten, eine Reihe von Schlüssen zu ziehen:

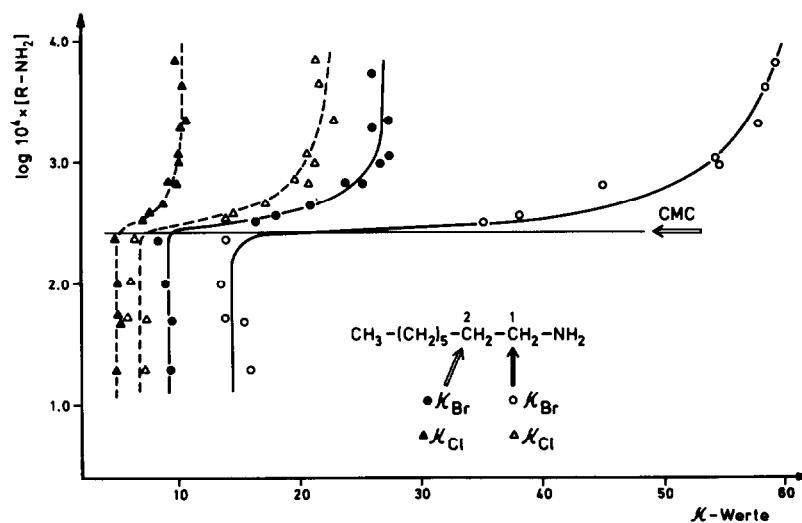


Abb. 1

Abhängigkeit der  $\kappa$ -Werte bei Desaminierung von 1-Octylamin von  $[\text{RNH}_2]$ ; Analyse von 1-Octyl-X und 2-Octyl-X ( $X = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

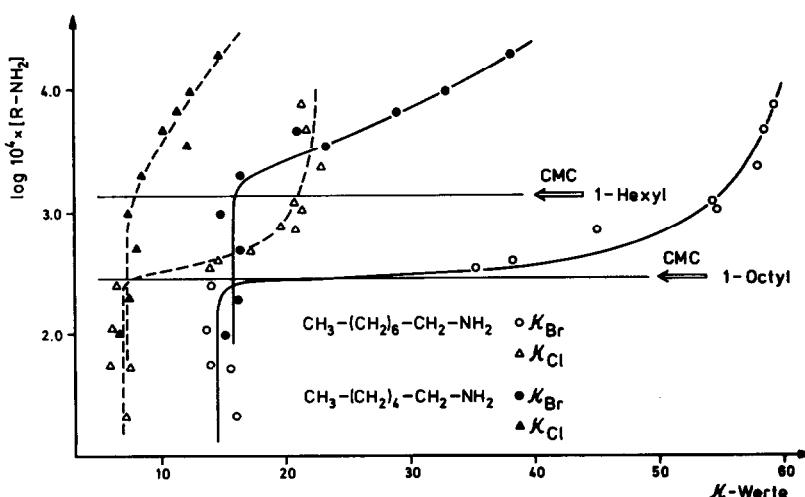


Abb. 2

Abhängigkeit der  $\kappa$ -Werte bei Desaminierung von 1-Hexylamin und 1-Octylamin von  $[\text{RNH}_2]$ . Dargestellt nur für Produkte 1-Hexyl-X und 1-Octyl-X ( $X = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$ ).

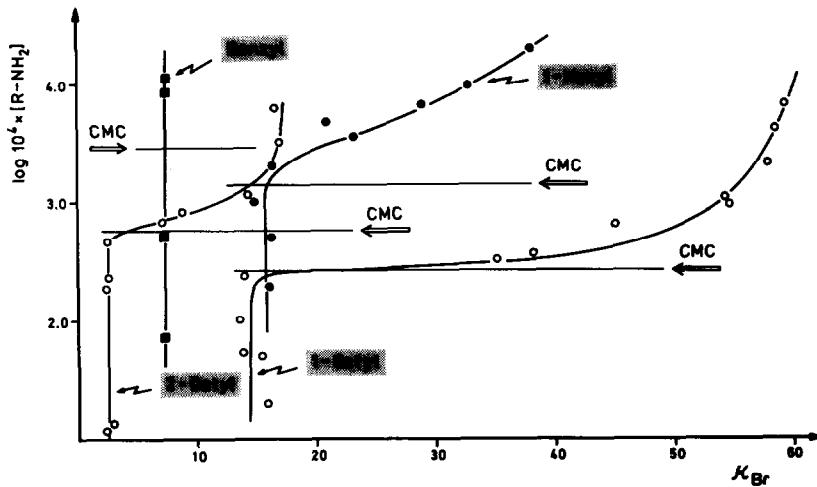


Abb. 3

Abhängigkeit der  $\kappa$ -Werte bei Desaminierung verschiedener primärer Amine von  $[R-NH_2]$ . Nur Werte für  $\kappa_{Br}$ .

- Bei sehr kleinen Aminkonzentrationen (Abb. 1-3) findet man innerhalb der Fehlergrenze relativ ähnliche kleine Werte für  $\kappa_{Cl}$  und  $\kappa_{Br}$ . Bei bzw. knapp oberhalb der CMC steigen die Konkurrenzkonstanten sprunghaft an.  
Wir nehmen an, daß im Bereich kleiner Aminkonzentrationen die  $\kappa$ -Werte die Reaktionen der freien Ionen (Carbenium- bzw. Diazonium-Ionen s.u.), oberhalb der CMC dagegen die von  $R-NH_3^+$ -Micellen beschreiben.
- Im Octyl-System findet man für die 1-Octyl-Produkte wie auch für die aus der Umlagerung prim. → sek. Carbenium-Ion resultierenden 2-Octyl-Produkte  $\kappa_{Br} > \kappa_{Cl}$  (Abb. 1). Die  $\kappa$ -Werte für die analog untersuchbaren 3-Octyl-Produkte unterscheiden sich innerhalb der Fehlergrenze nicht von den für die 2-Octyl-Produkte gefundenen.
- Abb. 2 zeigt, daß bei Desaminierung von 1-Hexylamin die gleichen Micellphänomene auftreten, allerdings schwächer ausgeprägt als im Octylsystem. Die  $\kappa$ -Werte für die aus der Umlagerung hervorgehenden 2- und 3-Hexyl-Produkte sind wiederum gleich und entsprechen für die freien Ionen denen des Octylsystems.
- In Abb. 3 sind für einige Systeme die  $\kappa_{Br}$ -Werte einander gegenüber gestellt. Für Benzylamin wird auch oberhalb der CMC keine Abweichung von  $\kappa$  beobachtet.
- Ein Vergleich von Abb. 2 und 3 zeigt für die auf kleine Aminkonzentrationen extrapolierten  $\kappa$ -Werte, daß die Umlagerung 1-Octyl-/2-Octyl-System und die direkte Desaminierung von 2-Octylamin verschiedene elektrophile 2-Octyl-Spezies liefern.

6. Die relativ hohen  $\kappa$ -Werte bei Desaminierung der freien primären Amine unterhalb der CMC können durch eine Beteiligung von Diazoniumionen am S<sub>N</sub>-Anteil der Reaktion oder durch einen vollständigen Reaktionsablauf über Diazoniumionen gedeutet werden<sup>2</sup>.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, der MAX-BUCHNER FORSCHUNGSSTIFTUNG der DECHEMA und dem FONDS der Chemischen Industrie sei für die großzügige finanzielle Unterstützung gedankt.

### LITERATUR

Herrn Professor Dr. W. Reif zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.

- (1) Dissertation R. Singer, Universität München 1968.
- (2) Aliphatische Amine: W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 [1976].
- (3) Aromatische Amine: H. Zollinger, Angew. Chem. 90, 151 [1978].
- (4) R.A. Moss und C. Rav-Acha, J. Am. Chem. Soc. 102, 5045 [1980]; R.A. Moss, C.J. Talkowski, D.W. Reger und C.E. Powell, ebenda 95, 5215 [1973]; R.A. Moss, C.J. Talkowski, D.W. Reger und W.L. Sunshine, Proceedings of the American Chemical Society Symposium on Reaction Kinetics in Micelles, New York 1972, Plenum Press New York 1973.
- (5) Einige Zusammenfassungen:
  - a. Micelles, Topics in Current Chemistry, Springer Verlag, Berlin 1980.
  - b. N.J. Turro, M. Grätzel und A.M. Braun, Angew. Chem. 92, 712 [1980].
  - c. F.M. Menger, Acc. Chem. Res. 12, 111 [1979].
  - d. Micellization, Solubilization and Microemulsions, Vol. 1 and 2, K.L. Mittal (ed.) Plenum Press, New York 1977.
  - e. J.H. Fendler, Acc. Chem. Res. 9, 153 [1976].
  - f. J.H. Fendler and E.J. Fendler, Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems Academic Press, New York 1975.
- (6) Im weiteren Verlauf kürzer als  $\kappa_{Cl}$  und  $\kappa_{Br}$  bezeichnet; die gemessenen  $\kappa$ -Werte konnten im Regelfall auf  $\pm 10\%$  reproduziert werden, nur bei sehr kleinen Amin-Konzentrationen trat etwas größere Streuung auf.

(Received in Germany 17 December 1981)