

NITROSIERUNG DES β,β,β -TRICHLORÄTHYLAMINS

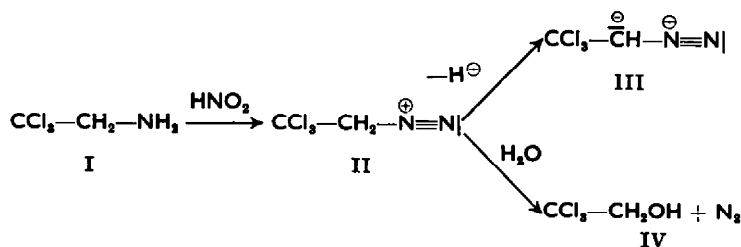
A. ROEDIG und K. GROHE
Chemisches Institut der Universität Würzburg

(Received 1 April 1965)

Zusammenfassung—Die Nitrosierung des β,β,β -Trichloräthylamins nimmt unter verschiedenen Bedingungen einen anomalen im wesentlichen zu 1,1,1,2-Tetrachloräthan, Trichloräthylen und Chloressigsäure führenden Verlauf. Ein Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen.

Abstract—The nitrosation of β,β,β -trichloro-ethylamine under various conditions takes an abnormal course leading mainly to 1,1,1,2-tetrachloroethane, trichloroethylene and chloroacetic acid. A mechanism for this reaction is proposed.

ALIPHATISCHE Diazoverbindungen sind gewöhnlich nur dann durch direkte Nitrosierung entsprechender Aminoverbindungen erhältlich, wenn sie durch mesomere oder induktive Effekte stabilisiert sind. Andernfalls führt die Reaktion aliphatischer primärer Amine mit salpetriger Säure unter Stickstoffentbindung in der Regel zum Alkohol. Ein typisches Beispiel für die Wirkung des -I-Effektes ist die von Gilman und Jones¹ aufgefundene Bildung des Trifluordiazoäthans aus β,β,β -Trifluoräthylaminhydrochlorid und Natriumnitrit. Da β,β,β -Trichloräthylamin (I) eine noch geringere Basizität besitzt als das β,β,β -Trifluoräthylamin ($K_B = 1.9$ bzw. $4.5 \cdot 10^{-9}$)² erschien es uns immerhin eines Versuches wert, das Verhalten dieses Amins gegenüber salpetriger Säure unter "Gilman-Bedingungen" zu studieren. Die Reaktion nahm aber einen ganz anderen als den erwarteten Verlauf (I \rightarrow II \rightarrow III oder I \rightarrow II \rightarrow IV):



Der Ätherauszug entfärbte ätherische Jodlösung nicht. Mit Säuren wurde kein Stickstoff entwickelt. Im IR-Spektrum war keine für eine Diazogruppe typische Bande festzustellen. Auch das bei einem vom -I-Effekt unbeeinflussten Reaktionsablauf zu erwartende Trichloräthanol (IV) war nicht nachweisbar. Vielmehr wurden Chloressigsäure (V), Trichloräthylen (VI) und 1,1,1,2-Tetrachloräthan (VII) als Hauptprodukte isoliert.

Ganz ähnlich verhielt sich I bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid in absol. ätherischer Lösung bei -80° . Unter diesen Bedingungen gelang Müller *et al.*³ sogar

¹ H. Gilman und R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1458 (1943).

² A. Roedig und K. Grohe, *Chem. Ber.* im Druck.

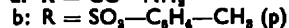
³ E. Müller und W. Rundel, *Chem. Ber.* **91**, 466 (1958); E. Müller, H. Haiss und W. Rundel, *Ibid.* **93**, 1541 (1960).

die direkte Umwandlung von Methylamin in Diazomethan. Wir konnten IR-spektroskopisch nur V und VI nachweisen.

Selbst auf dem Wege über das Harnstoffderivat VIIIa bzw. das Tosylat⁴ VIIIb und das Oxamid⁵ VIIIc stellten sich der Synthese von III grosse Schwierigkeiten entgegen, die mit der enormen Hydrolyseempfindlichkeit der N-Nitrosoverbindungen zusammenhängen.



VIII



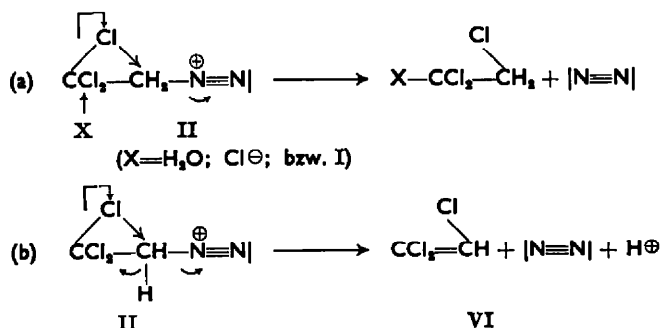
Die Trichloräthylamin-derivate VIIIa-c wurden mit salpetriger Säure, Distickstofftrioxid in Eisessig, Äther oder Chloroform und mit Nitrosylchlorid in kaliumacetathaltigem Eisessig⁶ behandelt. In jedem Falle wurde bei der Aufarbeitung VIII fast quantitativ zurückgewonnen.

Bemerkenswert ist nun, dass man die Nitrosierung mit wenig verschiedenem Produktergebnis in wesentlich besserer Ausbeute auch durch Erhitzung eines absol. trockenen Gemisches von I-Hydrochlorid und Natriumnitrit durchführen kann. Neben V, VI und VII fallen dabei zwei weitere kristallisierte Substanzen an. Die eine von ihnen (Schmp. 78–79°) wurde durch Synthese aus I und Chloracetylchlorid, Mischschmelzpunkt und IR-Spektrenvergleich (Carbonylbande bei 5,67 μ) als N-(β,β,β -Trichloräthyl)-chloracetamid (IX) erkannt. Die andere (Schmp. 214°), die nur in sehr geringer Menge auftritt, konnte bisher nicht eindeutig identifiziert werden. Die Gesamtausbeute an Produkten betrug über 90% bezogen auf I-Hydrochlorid.

Produktverhältnis bei der pyrolytischen Umsetzung von β,β,β -Trichloräthylaminhydrochlorid mit Natriumnitrit.

	Menge in g	Ausbeute in %
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2\text{Cl}$ (eingesetzt)	34	100
$\text{CH}_3\text{Cl}-\text{COOH}$ (V)	5.5	31.7
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (VI)	4.0	16.6
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ (VII)	8.1	26.3
$\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3\text{Cl}$ (IX)	3.0	15.4
Substanz Schmp. 214°	0.05	—
	<u>20.65</u>	<u>90%</u>

Für den eigenartigen, innerhalb des weiten Temperaturbereiches von –80 bis +180° im wesentlichen gleichartigen Reaktionsablauf ziehen wir den folgenden hypothetischen Mechanismus in Betracht, der die Entstehung sämtlicher Produkte zwanglos erklärt.

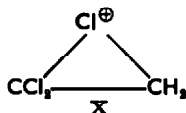


⁴ Methode von T. J. de Boer und H. J. Backer, *Recueil Trav. Chim.* 73, 229, 582 (1954).

⁵ Methode von H. Reimlinger, *Chem. Ber.* 94, 2547 (1961).

⁶ Methode von H. France, *J. Chem. Soc.* 369 (1940).

Dieser Deutung zufolge stabilisiert sich das Trichloräthylazoniumion II in zwei verschiedenen von dem üblichen Schema II \rightarrow III bzw. II \rightarrow IV abweichenden Richtungen, in jedem Fall aber unter N_2 -Abspaltung und Chlorwanderung. Durch Angriff der Nucleophile X am β -C-Atom bilden sich V, VII⁷ und IX (Vorgang a), während die nebenher laufende Deprotonierung zu VI führt (Vorgang b). Die vollsynchronische Formulierung soll natürlich nichts über den feineren Reaktionsablauf aussagen. Die



Möglichkeit, dass II unter N_2 -Entbindung über ein cyclisches Chloroniumion X als Zwischenstufe abreagiert, bleibt offen und erklärt alle Befunde ebenso gut.

Für die Gewährung von Sachbeihilfen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie zu grossem Dank verpflichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Nitrosierung in wässriger Lösung. I-Hydrochlorid (17.1 g; 0.09 Mol) werden in 7.5 ccm Wasser teilweise gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer gesättigten wässrigen Lösung von 9.75 g $NaNO_2$ versetzt. Wenn die lebhafte Reaktion beendet ist, rührt man noch 2–3 Stunden bei Raumtemperatur weiter, äthert mehrmals aus und wäscht die Ätherlösungen mit halbgesättigter $NaHCO_3$ aq säurefrei. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende gelbe Öl fraktioniert, wobei 1.5 g VI vom Sdp. 85–88° und 1.5 g VII vom Sdp. 126–130° übergehen. Der Hydrogencarbonatauszug wird mit HCl angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Aus der Ätherlösung gewinnt man nach dem Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation 2 g V vom Sdp.₁₁ 85–93°.

Nitrosierung unter pyrolytischen Bedingungen. I-Hydrochlorid (34 g; 0.18 Mol) und 15 g (0.22 Mol) $NaNO_2$ werden fein gepulvert und staubtrocken in einem Kolben innig miteinander gemischt. Durch Zugabe von einem Tropfen Wasser wird die heftige unter Nebelbildung und lebhafter Gasentwicklung ablaufende Reaktion in Gang gebracht, die man gegebenenfalls durch Aussenkühlung mit Wasser mässigt. Nach dem Abklingen der Reaktion wird noch 4 Stunden im Ölbad auf 180–200° erhitzt. Der erkaltete Kolbeninhalt wird mehrmals mit Äther extrahiert und der Ätherauszug mit halbgesättigter Sodalösung ausgeschüttelt. Aus der Ätherlösung isoliert man nach der üblichen Aufarbeitung 4 g VI vom Sdp. 86–88° und 8.1 g VII vom Sdp. 128–130°. Die nachfolgende Vakuumdestillation liefert 3 g IX vom Sdp.₁₁ 140–150° als farbloses dickflüssiges Öl, das beim Anreiben in der Kälte kristallinisch erstarrt. Die verfilzten Nadeln schmelzen nach Umkristallisation aus Petroläther (30–50°) bei 78–79°. Aus dem Rückstand der Vakuumdestillation erhält man durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol 0.05 g farblose Kristalle vom Schmp. 214°. Der Sodaextrakt liefert nach dem Ansäuern und Ausäthern ein braunes Öl, aus dem sich 5.5 g V vom Sdp.₁₁ 83–88° als farblose, leicht erstarrende Flüssigkeit abdestillieren lassen. Schmp. 51–53°.

N-(β,β,β -Trichloräthyl)-chloracetamid (IX). Verbindung I (2 g) in 50 ccm Äther werden unter Umschütteln mit 1.5 g Chloracetylchlorid und darauf mit 3 g Soda in 20 ccm Wasser versetzt. Nach Beendigung der stürmischen Gasentwicklung wird die Ätherlösung mit Soda und Wasser gewaschen und der nach dem Trocknen und Abdampfen erhaltliche kristalline Rückstand mehrmals aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert. Schmp. der farblosen Nadeln 78–79°. Rohausbeute 2.3 g (73% d.Th.) ($C_4H_5Cl_3NO$ (224.9) Ber: C, 21.36; H, 2.24; Cl, 63.07; Gef: C, 21.27; H, 2.14; Cl, 62.57%.)

N-(β,β,β -Trichloräthyl)-harnstoff (VIIIa). Beim Versetzen von 1.2 g I-Hydrochlorid in 10 ccm Wasser mit 0.9 g KOCN in 5 ccm Wasser scheidet sich VIIIa sofort kristallinisch aus. Ausbeute 0.95 g (76% d.Th.). Schmp. der silbrig glänzenden, verfilzten Nadeln nach Umkristallisation aus Wasser oder Chloroform 160–162°. ($C_3H_4Cl_3N_2O$ (191.5) Ber: C, 18.82; H, 2.11; Cl, 55.56; N, 14.63; Gef: C, 19.24; H, 2.68; Cl, 55.40; N, 14.30%.)

⁷ Die Entstehung von VII auf dem normalen Wege über das Trichloräthylkation ist äusserst unwahrscheinlich. Da IV auch in wässriger Lösung als Reaktionsprodukt nicht in Erscheinung tritt, wird diese Stabilisierungsmöglichkeit von II ganz offensichtlich nicht wahrgenommen.

N-(β,β,β -Trichloräthyl)-*p*-toluolsulfonamid (VIIIb). Verbindung I (1.5 g) in 20 ccm 2 n Natronlauge werden unter Umschütteln portionsweise mit 2.4 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid versetzt. Man erwärmt kurz auf dem Wasserbad und säuert die heiss filtrierte Lösung mit 4 n Salzsäure stark an. Das beim Erkalten abgeschiedene Sulfonamid wird mehrmals aus 50 proz. Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. der farblosen Nadeln 142°. Rohausbeute 2.6 g (80% d.Th.). ($C_9H_{10}Cl_3NO_2S$ (302.4) Ber: C, 35.72; H, 3.32; Cl, 35.15; N, 4.62; Gef: C, 35.77; H, 3.37; Cl, 35.22; N, 4.71%.)

N,N'-Bis-(β,β,β -trichloräthyl)-oxalsäurediamid (VIIIc). Verbindung I (8 g) werden mit 4 g Oxalsäurediäthylester 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich 7 g (74% d.Th.) bräunliche Kristalle ab, die aus 80 proz. Methanol umkristallisiert werden. Schmp. der farblosen Nadeln 212–213°. ($C_8H_8Cl_6N_2O_2$ (350.8) Ber: C, 20.54; H, 1.71; Cl, 60.63; N, 7.98; Gef: C, 20.32; H, 1.80; Cl, 61.06; N, 8.06%.)