Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlorhydrinen und Ammoniak oder Aminen. II. Glycerinmonochlorhydrin und Amine

HALLDOR GRIMSSON und LENNART SMITH

Organische Abteilung, Chemisches Institut der Universität, Lund, Schweden

In einer früheren Mitteilung ist u. a. gezeigt worden, dass die Reaktion zwischen Ammoniak und Glycerinmonochlorhydrin höchst wahrscheinlich in folgenden zwei Stufen vor sich geht:

Wurde das Fortschreiten der Reaktion durch Bestimmung des gebildeten Chlorids verfolgt und die Geschwindigkeit für Stufe I nach dem bimolekularen Schema berechnet, so wurden nämlich Reaktionskoeffizienten ohne Gang erhalten, die ausserdem innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit den Koeffizienten übereinstimmten, die Monochlorhydrin mit Alkali gibt. Das Ammoniak war in Überschuss vorhanden, weil dadurch der Einfluss des durch Stufe II gebildeten primären Amins auf die Hydroxylionenkonzentration weitgehend aufgehoben wird. Dieses Amin ist nämlich ohne Zweifel eine viel stärkere Base als Ammoniak.

In Mitteil. I hatten wir nur die Absicht, die annähernde Richtigkeit dieses Reaktionsmechanismus festzustellen. Die Zahl der Messungen war sehr klein (2 Tabellen mit Ammoniak und Glycerinmonochlorhydrin) und die mathematische Behandlung vereinfacht. Hier werden Versuche mit Ammoniak,

* Mitteil. I (von Lennart Smith unter Mitw. von Torsten Nilson) in *J. prakt. Chem. N. F.* 162 (1943) 63.

Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin veröffentlicht, die sowohl ohne als bei Gegenwart von entsprechenden Aminsalzen ausgeführt worden sind.

Zur mathematischen Behandlung wollen wir folgendes bemerken: der Reaktionsmechanismus ist bei Mono- und Dimethylamin genau derselbe wie bei Ammoniak, bei Trimethylamin aber etwas verschieden. Bei der Addition dieses Amins an das Glyceringlycid wird nämlich eine *quartäre* Base gebildet, was eine Vermehrung der Geschwindigkeit der Reaktionsstufe I zustande bringt. Näher hierüber unten (S. 00).

Im folgenden bedeuten: a , b , x und c Konzentrationen von Chlorhydrin, Amin (Ammoniak), gebildetem Chlorid und zugesetztem Ammoniumnitrat. K_a ist die thermodynamische und k_a die stöchiometrische Dissoziationskonstante des Amins (Ammoniaks).

Der Einfluss des Aktivitätsfaktors wurde nach folgender Formel berechnet (f = Aktivitätskoeff.; μ = Ionenstärke i z_i = Ionenvalenz):

$$-\log f_i = 0.5 z_i^2 \cdot \frac{V\mu}{1 + \sqrt{\mu}}; \quad \log k_a = \log K_a + \frac{V\mu}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Für Stufe I gilt: $\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot [\text{OH}];$

$$\text{integriert } \int_0^{x_1} \frac{dx}{(a-x) \cdot [\text{OH}]} = k \cdot t_1$$

Der Verlauf der Reaktion wurde durch Bestimmung des gebildeten Chloridions x (Volhardtitrierung) bestimmt. Die Hydroxylionenkonzentration erhält man aus dem Ausdrucke:

$$[\text{OH}] \cdot \frac{c + x + [\text{OH}]}{b - x - [\text{OH}]} = k_a$$

Da die Abhängigkeit des Produktes $(a-x) \cdot [\text{OH}]$ im Integral von x somit bekannt ist, kann das Integral graphisch bestimmt werden.

Die kinetischen Gleichungen sind, wie ersichtlich, ohne Zuhilfenahme von Aktivitäten berechnet worden. Wir fanden dies überflüssig, in Betracht der Unsicherheit, die immerhin das in Stufe II gebildete Amin herbeiführt.

MESSUNGEN

Zu den Messungen ist zuerst zu bemerken: Methyl- und Trimethylamin waren Präparate von Merck »für wissenschaftliche Zwecke«; Dimethylamin wurde aus Dimethylanilin dargestellt. Die Reinheit dieses Präparates wurde

durch Bestimmung der Dissoziationskonstante kontrolliert. Das Chlorhydrin stellten wir aus Epichlorhydrin durch Wasseraddition dar. Es wurde durch Vakuumdestillation gereinigt.

Alle Messungen bei 20°; Zeit in Minuten.

I. Ammoniak

Tabelle 1.

$a = 0,0426$	$b = 0,1273$		$c = 0$		$K_d = 1,80 \cdot 10^{-5}$				
Zeit	25,5	50	100	175,5	276	437	742	1067	1808
$\frac{x}{a} \cdot 100$	11	16	23	30	37	45	55	62	72
k	5,66	5,60	5,61	5,63	5,70	5,72	5,60	5,59	(5,31)

$$k_{\text{Mitt.}} = 5,64 \pm 0,02$$

Tabelle 2.

$a = 0,03699;$	$b = 0,1109;$		$c = 0,01733;$		$K_d = 1,80 \cdot 10^{-5}$					
Zeit	160	373	554	900	1084	1321	1631	1943	2417	3161
$\frac{x}{a} \cdot 100$	12	23	29	40	44	49	55	60	65	72
k	5,83	5,90	5,72	5,68	5,68	5,67	5,64	5,68	5,61	(5,54)

$$k_{\text{Mitt.}} = 5,71 \pm 0,03$$

Eine dritte Messung (Bedingungen etwa wie in Tabelle 2) ergab $k = 5,75$.

II. Methylamin

Tabelle 3.

$a = 0,02309;$	$b = 0,06063;$		$c = 0;$		$K_d = 4,38 \cdot 10^{-4}$				
Zeit	4,65	9,7	13,1	19,1	26,2	43,0	63,0		
$\frac{x}{a} \cdot 100$	13	23	27	35	42	53	60		
k	6,34	6,55	6,31	6,42	6,21	6,38	5,90		

$$k_{\text{Mitt.}} = 6,30 \pm 0,08$$

Tabelle 4.

$a = 0,01689;$	$b = 0,05057;$		$c = 0,05480;$			$K_d = 4,38 \cdot 10^{-4}$		
Zeit	76	107	147	190	232	284	337	421
$\frac{x}{a} \cdot 100$	24	31	38	46	52	59	64	70
k	6,36	6,20	6,11	6,25	6,18	6,23	6,11	6,23

$$k_{\text{Mitt.}} = 6,21 \pm 0,03$$

Eine dritte Messungsserie ergab $k = 6,09 \pm 0,06$.

III. Dimethylamin

Tabelle 5.

$a = 0,02014;$	$b = 0,06018;$			$c = 0;$			$K_d = 5,92 \cdot 10^{-4}$		
Zeit	7	11	16	22,2	28,8	36,8	45,8	55	70
$\frac{x}{a} \cdot 100$	21	28	36	43	49	55	61	65	71
k	6,34	6,29	6,18	6,22	6,17	6,02	6,00	5,84	5,84

$$k_{\text{Mitt.}} = 6,10 \pm 0,08$$

Tabelle 6.

$a = 0,02602;$	$b = 0,08501;$		$c = 0,02644;$			$K_d = 5,92 \cdot 10^{-4}$		
Zeit	17	25,1	38,8	53,0	71,3	89,4	110,8	133,2
$\frac{x}{a} \cdot 100$	20	27	36	44	52	59	64	69
k	6,07	6,20	6,02	5,99	5,89	5,88	5,83	5,66

$$k_{\text{Mitt.}} = 5,94 \pm 0,06$$

Eine dritte Serie ($c = 0,055$) ergab $K_{\text{Mitt.}} = 5,84 \pm 0,06$.

IV. Trimethylamin

Wir bezeichnen kurz: Glycerinmonochlorhydrin Glm, Glyzid Gl, Trimethylamin R_3N , die gebildete quartäre Base $R_3NR'OH$. Diese Base ist als vollständig dissoziiert anzusehen. Übrige Bezeichnungen wie oben, [] gibt Konzentrationen an.

Weiter ist zur Zeit t : $b = [\text{R}_3\text{N}] + [\text{R}_3\text{NH}^+] + [\text{R}_3\text{NR}^{'+}]$ und
 $[\text{R}_3\text{NH}^+] + [\text{R}_3\text{NR}^{'+}] = [\bar{\text{OH}}] + [\text{Cl}^-]$

Da $[\text{Cl}^-] = x$ und $[\text{R}_3\text{NR}^{'+}] = y$, bekommen wir folgende Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) [\bar{\text{OH}}] \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 (x-y) (b-x - [\bar{\text{OH}}]) \quad (2)$$

$$[\bar{\text{OH}}] \frac{x-y + [\bar{\text{OH}}]}{b-x - [\bar{\text{OH}}]} = k_d \quad (3)$$

Der Geschwindigkeitskoeffizient k_1 ist bekannt und $= 0,28^1$.

Mit Hilfe von (1), (2) und (3) erhält man schliesslich:

$$y = x + \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{k (a-x)} + k_d - \frac{k_d(b-x) k (a-x)}{\frac{dx}{dt}} \quad (4)$$

Wir derivieren (4) in Bezug auf t . Aus der resultierenden Gleichung $\left(\frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt} + \text{u. s. w.}\right)$ kann $\frac{dy}{dt}$ mit Hilfe von (2) eliminiert werden, wodurch schliesslich eine Gleichung dritten Grades in Bezug auf k , welche auch $\frac{dx}{dt}$ sowie $\frac{d^2x}{dt^2}$ enthält, entsteht. Wird, wie es hier der Fall ist, x empirisch für entsprechende t -Werte bestimmt, so ist es möglich, z. B. mittels der Methode der kleinsten Quadrate, eine empirische Funktion mit diesen Variablen zu berechnen, die durch Derivation die nötigen Werte von $\frac{dx}{dt}$ und $\frac{d^2x}{dt^2}$ geben kann. Wir halten es für überflüssig, diese Funktionen hier zu wiedergeben (eine solche wurde berechnet für $t = 35-50$, eine andere für $t = 100-150$)*. (Für Berechnung von k_d muss man zuerst einen annähernden Wert von $[\bar{\text{OH}}]$ berechnen.)

Bei $t = 42$ wurde gefunden: $k = 5,8$

» $t = 125$ » » $k = 5,2$

¹ L. Smith, Lunds Universitets Årsskrift, N. F. Avd. 2, Bd. 42, Nr. 7.

* Diese mathematische Auseinandersetzung rührt von Grimsson her.

Eine einfachere Lösung ergibt sich aus der Tatsache, dass die hydroxyl-ionenerzeugende Stufe II sich bald mit der dieselben Ionen verbrauchende Stufe I in Gleichgewicht setzt, welches bedeutet, dass $\frac{dx}{dt}$ etwa gleich $\frac{dy}{dt}$ wird.

Nimmt man aus der $x-t$ -Kurve den Wert von $\frac{dx}{dt}$ ($= \frac{dy}{dt}$) in einem bestimmten Augenblicke, erhält man mit Hilfe von (2) den Wert von $(x-y)$, welchen dann in (3) eingesetzt wird, wonach (wie oben) unter Vernachlässigung von $[\text{OH}]$ neben $(b-x)$ im Zähler $[\text{OH}]$ berechnet werden kann. Schliesslich gibt (1) den Wert von k . Für $t = 70$ wurde $k = 5,0$ erhalten, was leidlich mit den obigen Resultaten übereinstimmt.

ZUSAMMENFASSUNG

Wenn die hier dargelegte Auffassung vom Reaktionsmechanismus richtig ist, muss die Geschwindigkeitskonstante vom benutzten Amin unabhängig sein. Berücksichtigt man die Versuchsfehler, den schwer zu schätzenden Einfluss der Stufe II sowie die grosse Abhängigkeit der berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten von den Dissoziationskonstanten der Amine, kann man behaupten, dass diese von der Theorie geforderte Unabhängigkeit vorhanden ist. Wir fanden folgende Geschwindigkeitskoeffizienten:

NH_3	$k = 5,7$
CH_3NH_2	$k = 6,2$
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$k = 5,9$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$k = 5,5^{**}$

Die Reaktion zwischen Aminen (Ammoniak) und Glycerinmonochlorhydrin ist somit nach dem Seite 719 skizzierten Schema eine Stufenreaktion, in welcher zuerst eine Oxydoverbindung entsteht, die dann das Amin Ammoniak addiert. Höchst wahrscheinlich reagieren andere Chlorhydrine in ähnlicher Weise.

^{**} Der durch das vereinfachte Verfahren gefundene Wert 5,0 ist hier nicht mitgenommen.