

Ein instabiler 1-Aminoalkohol als Wasserstoffbrückenbildner

Hans Magg und Frank Strobusch*)

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, 7800 D-Freiburg (Breisgau)

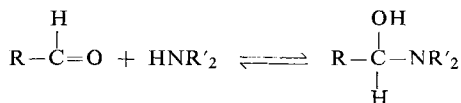
Eingegangen am 1. April 1976

9-Anthracencarbaldehyd und Morpholin liegen in Benzol, *o*-Dichlorbenzol, Benzonitril, Acetonitril und Äthanol im Gleichgewicht mit dem 1-Aminoalkohol vor. Die Gleichgewichtskonstante ist vom Lösungsmittel unabhängig und beträgt K_A (20°C) = 0.023 ± 0.003 l/mol. Der 1-Aminoalkohol assoziiert sich mit einem weiteren Molekül Base. Die Gleichgewichtskonstanten der Assoziation sind lösungsmittelabhängig und korrelieren mit den E_T -Parametern der Lösungsmittel.

An Unstable 1-Amino Alcohol as Hydrogen Bonding Agent

9-Anthracencarbaldehyde and morpholine form an equilibrium with the corresponding 1-amino alcohol in benzene, *o*-dichlorobenzene, benzonitrile, acetonitrile, and ethanol. The equilibrium constant is independent of the solvent, K_A (20°C) = 0.023 ± 0.003 l/mol. The 1-amino alcohol associates with another molecule of base. The constant of this equilibrium depends on the solvent and correlates with the E_T parameters of the solvents.

Das Auftreten von 1-Aminoalkoholen als Zwischenstufen bei der Reaktion von Aldehyden mit primären und sekundären Aminen ist durch vielfältige Beweise gesichert¹⁾. Während eine Anzahl von cyclischen 1-Aminoalkoholen isolierbar ist²⁾, stehen die acyclischen Verbindungen in einem schnellen Gleichgewicht mit dem Amin und dem Aldehyd.



Wenn R ein aromatischer Rest und HNR'_2 ein sekundäres Amin ist, sind die Folgereaktionen zur Schiffbase oder zum Enamin blockiert und das Gleichgewicht der Aminoalkoholbildung wird einer gesonderten Untersuchung zugänglich³⁾.

In dieser Arbeit sollen einige Ergebnisse einer Untersuchung über die Bildung von 1-Aminoalkoholen aus 9-Anthracencarbaldehyd und sekundären Aminen mitgeteilt werden.

*) Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹⁾ Y. Ogaba und A. Kawasaki in *The Chemistry of the Carbonyl Group (Zabicky)*, 1. Aufl. Bd. 2, S. 43, Interscience, New York 1970.

²⁾ A. Rieche, E. Schmitz und P. Dietrich, *Chem. Ber.* **92**, 2239 (1959); H. Bochow und W. Schneider, *Chem. Ber.* **108**, 3475 (1975).

³⁾ H. Diebler und R. N. F. Thorneley, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 896 (1973).

Eine Lösung von 9-Anthracencarbaldehyd in Morpholin zeigt, abgesehen von einer schwachen Vorbande, die als Absorption von restlichem Aldehyd anzusehen ist, ein von dem der Ausgangsstoffe vollständig verschiedenes UV-Spektrum. Dieses ist dem des Anthracens qualitativ sehr ähnlich. Die Schwingungsmaxima der längstwelligen Bande sind gegenüber denen der 1L_a -Bande des Anthracens um 800 bzw. 1300 cm^{-1} bathochrom verschoben (Abbildung 1). Bei Zugabe von Lösungsmitteln wird der Aldehyd weitgehend zurückgebildet.

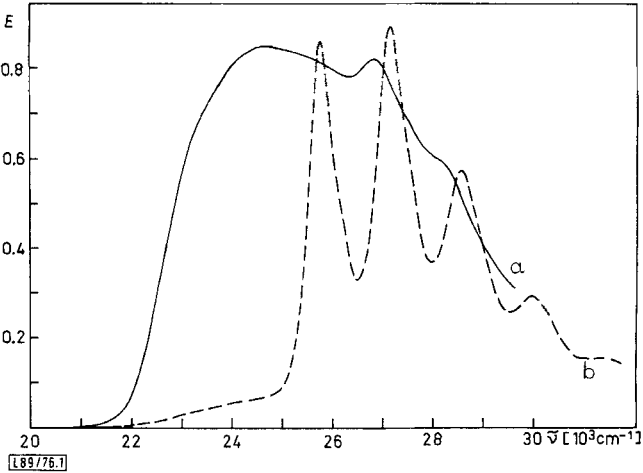


Abbildung 1. UV-Spektrum von 9-Anthracencarbaldehyd
a) in *o*-Dichlorbenzol, $c = 2,36 \cdot 10^{-4}$ mol/l, ($d = 0,5$ cm);
b) in Morpholin, $c = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($d = 1$ cm).

Aus der Extinktionsabnahme $\Delta E = E_o - E$, die im Transparenzbereich von Amin und Produkt bei Zugabe von Morpholin zu Lösungen des 9-Anthracencarbaldehyds eintritt, läßt sich eine Gleichgewichtskonstante K bestimmen. Bei großem Überschuß an Amin kann die Gleichgewichtskonzentration desamins mit der Einwaagekonzentration gleichgesetzt werden und es gilt Gleichung 1.

$$K = \frac{E_o - E}{E c_B^o} = \frac{c_A^o - c_A}{c_A c_B^o} \quad (1)$$

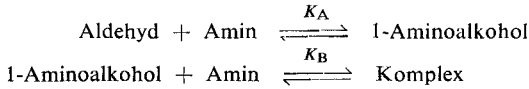
c_A^o, c_B^o = Einwaagekonzentrationen von Aldehyd und Amin.

c_A = Gleichgewichtskonzentration des Aldehyds.

Verschiedene Autoren haben bereits früher analoge Additions-gleichgewichte in wäßriger Lösung untersucht^{3,4}. Dabei wurde stets gefunden, daß 1 mol Carbonyl-Verbindung mit 1 mol Base zu 1 mol 1-Aminoalkohol reagiert. In diesem Fall stellt der Ausdruck $c_A^o - c_A$ in Gleichung (1) die Konzentration c_{AB} des Aminoalkohols dar: $c_A^o - c_A = c_{AB}$ und für K ergibt sich bei jeder Aminkonzentration der gleiche Wert. Dies ist jedoch in organischen Lösungsmitteln nicht der Fall. Vielmehr steigt hier der Wert von K proportional mit der Aminkonzentration an. Die Abhängigkeit

⁴) E. G. Sander und W. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6154 (1968); J. M. Sayer, B. Pinsky, A. Schonbrunn und W. Washstien, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7998 (1974).

ist am stärksten in Benzol und fällt in der Reihenfolge *o*-Dichlorbenzol, Benzonitril, Acetonitril, Äthanol. Durch diese Beobachtung wird die Vermutung nahegelegt, daß ein weiteres Gleichgewicht die Konzentration des Aldehyds zusätzlich erniedrigt. Auch das Folgegleichgewicht stellt sich schnell ein. Als einfachste Annahme bietet sich die Bildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes zwischen dem 1-Aminoalkohol und der Base nach folgendem Schema an:



Bezeichnet man die Konzentration des Komplexes mit c_{AB_2} , so gilt:

$$K_A = \frac{c_{AB}}{c_A c_B^0} \quad (2)$$

$$K_B = \frac{c_{AB_2}}{c_{AB} c_B^0} = \frac{c_{AB_2}}{K_A c_A c_B^0{}^2}$$

Für die Abnahme der Aldehydkonzentration sind sowohl die Bildung des Aminoalkohols als auch die des Komplexes verantwortlich: $c_A^0 - c_A = c_{AB} + c_{AB_2}$. Daraus ergibt sich:

$$\frac{c_A^0 - c_A}{c_A c_B^0} = K = K_A + K_A K_B c_B^0 \quad (3)$$

Auftragung von K gegen c_B^0 zeigt, daß Gleichung (3) quantitativ erfüllt wird (Abbildung 2).

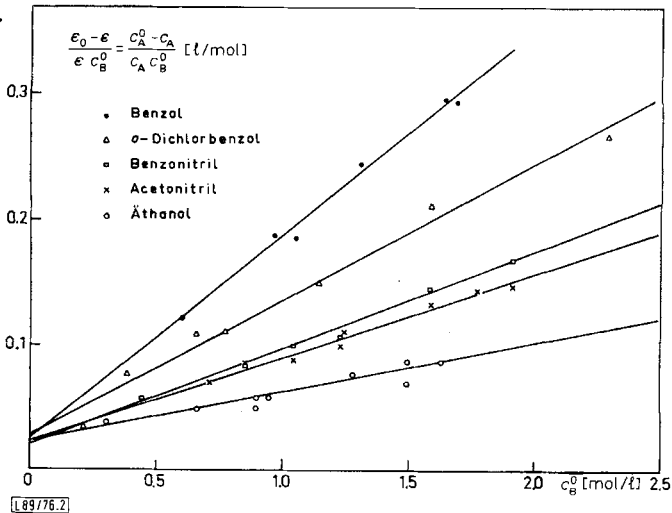


Abbildung 2. Abhängigkeit der Gesamt-Gleichgewichtskonstanten des Systems 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin von der Basenkonzentration in den Lösungsmitteln Benzol, *o*-Dichlorbenzol, Benzonitril, Acetonitril und Äthanol

Wegen des 10^3 – 10^4 -fachen Überschusses der Base gegenüber dem Aldehyd wurde die Gleichgewichtskonzentration der Base ihrer Einwaagekonzentration c_B^0 gleichgesetzt. Die Werte für *o*-Dichlorbenzol gelten für 21°C, alle übrigen für 20°C.

Der Nachweis, daß es sich bei dem nachgelagerten Gleichgewicht um die Bildung eines Wasserstoffbrückenkomplexes handelt, kann mit einem *tertiären* Amin erbracht

werden. Die Zugabe von Triäthylamin zu einer benzolischen Lösung des 9-Anthracencarbaldehyds verursacht keine Veränderung im IR-Spektrum zwischen 23000 und 29000 cm^{-1} . Gibt man jedoch zu einer Lösung, die zusätzlich noch Morpholin enthält, Triäthylamin, so verstärkt sich der Extinktionsabfall deutlich. Auch das *tertiäre* Amin bildet demnach einen Komplex mit dem 1-Aminoalkohol. Das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten K_B entspricht jedoch nicht dem Verhältnis der in Wasser gemessenen Basizitäten der beiden Amine, da der Angriff des stärker raumerfüllenden Triäthylamins auf den sterisch gehinderten Aminoalkohol erschwert ist.

Die in Abbildung 2 eingetragenen Geraden wurden durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Nach Gleichung (3) ergibt sich aus ihren Achsenabschnitten K_A , aus den Verhältnissen von Steigung zu Achsenabschnitt K_A . — Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Bildungskonstante des 1-Aminoalkohols K_B bei 20°C ist klein und innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Lösungsmittel.

$$K_A = (0.023 \pm 0.003) \text{ [l/mol]}$$

Dagegen zeigt die Konstante des nachgelagerten Gleichgewichts eine deutliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen $\ln K_B$ und dem Lösungsmittelparameter E_T ⁵⁾. Bei 20°C gilt:

$$RT \cdot \ln K_B = 2.70 - 0.046 \cdot E_T \text{ [kcal/mol]}$$

Aus dieser Beziehung läßt sich entnehmen, daß das Folgegleichgewicht in Wasser kaum mehr feststellbar sein sollte (die Steigung in einem Diagramm analog zu dem in Abbildung 2 betrüge ca. 0.015). Zu dem in Abbildung 1 wiedergegebenen Elektronenspektrum tragen, wenn man für Morpholin als Lösungsmittel einen E_T -Wert zwischen 33 und 40 kcal/mol veranschlagt, zu 91–92% der Wasserstoffbrückenkomplex, zu 6–7% der Aldehyd und nur zu 1–2% der freie 1-Aminoalkohol bei. Der Wasserstoffbrückenkomplex kommt in allen Lösungsmitteln als die eigentliche Vorstufe bei der Bildung des Imins aus dem 1-Aminoalkohol in Frage. Diese Reaktion wird im System 9-Anthracencarbaldehyd/Morpholin als langsame Abreaktion aus dem Gleichgewicht beobachtet.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten für die Aminoalkoholbildung K_A und für die Komplexbildung K_B (Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen)

Lösungsmittel	E_T [kcal/mol]	K_A [l/mol]	K_B ^{a)} [l/mol]	Temp. [°C]
Benzol	34.5	0.025 ± 0.003	7.0 ± 0.9	20.0 ± 0.1
<i>o</i> -Dichlorbenzol	—	0.028 ± 0.004	3.9 ± 0.6 ^{b)}	21.0 ± 0.2
Benzonitril	42.0	0.020 ± 0.003	3.3 ± 0.4	20.0 ± 0.1
Acetonitril	46.0	0.023 ± 0.003	2.9 ± 0.3	20.0 ± 0.1
Äthanol	51.9	0.023 ± 0.002	1.7 ± 0.2	20.0 ± 0.1

a) Bezogen auf mittlere Werte von $K_A = 0.023 \pm 0.003$ l/mol der Messungen bei 20°C.

b) Bezogen auf $K_A = 0.028$ l/mol.

Herrn Prof. H. Baumgärtel, Dr. U. Lang und Dipl. Chem. R. Hülhagen danken wir für die Überlassung von gereinigtem Benzonitril.

⁵⁾ C. Reichardt, Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie, 1. Aufl., S. 161–162 Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) 1969.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Gerät DMR-21 der Fa. Zeiss aufgenommen. Die Lösungen von Morpholin und von 9-Anthracencarbaldehyd wurden in einem 2-Kammergefäß mit angeschmolzener Küvette auf $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ thermostatisiert; vor und nach dem Mischen wurde die Extinktion des Aldehyds bei 23800 cm^{-1} bestimmt. In den Fällen, in denen die Bildung des 1,1-Diamins störend wirkte, wurde die Extinktion 10–15 min lang registriert und auf den Zeitpunkt des Mischens extrapoliert. Die Temperatur wurde in der Mischkammer mit einem Pt-Widerstandsthermometer auf 0.1 Grad genau gemessen.

Reinigung der Substanzen: 9-Anthracencarbaldehyd (Fa. Aldrich; 97%) wurde 2mal aus Eisessig/Wasser umkristallisiert; Schmp. 104°C (unkorr.). — Morpholin (technisch) wurde über KOH getrocknet, 2mal unter Stickstoff bei 30–35 Torr über eine Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert und vor der Verwendung über Molekularsieb (3 \AA) getrocknet. — Benzol, Äthanol und *o*-Dichlorbenzol (Fa. Merck, p. a.-Qualitäten) wurden nach bekannten Verfahren⁶⁾ getrocknet. — Acetonitril wurde nach Lit.⁷⁾ (modifiziertes Verfahren B) gereinigt und getrocknet.

⁶⁾ J. A. Riddick und W. B. Bunger, *Techniques of Chemistry*, 3. Aufl., Bd. 2, S. 608, 645, 780, Interscience, New York 1970.

⁷⁾ M. Walter und L. Ramalay, *Anal. Chem.* **45**, 165 (1973).

[89/76]