

Herbert Diekmann und Wolfgang Lüttke

Die Kinetik der Konfigurationsumwandlung geminaler Chlornitrosoverbindungen in Chlorwasserstoff/Eisessig-Lösung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

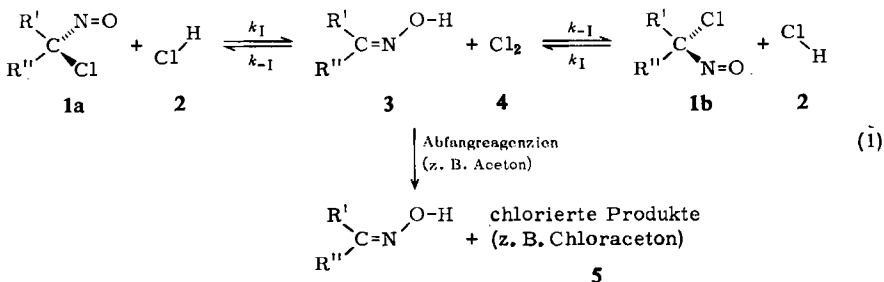
(Eingegangen am 15. Juli 1971)

Die Kinetik des geschwindigkeitsbestimmenden Zerfallsschritts $1a, b + 2 \rightarrow 3 + 4$ im Schema (1) sowie der Stoffumsatz $3 + 4 \rightarrow 5$, der aus dem Gleichgewicht $1a, b + 2 \rightleftharpoons 3 + 4$ herausführt, wurden für eine Reihe von geminalen Chlornitrosoverbindungen untersucht. Aus den kinetischen Daten folgt, daß der Zerfall als ein bimolekularer Prozeß über einen cyclischen Übergangszustand abläuft.

The Kinetics of the Configurational Change of Geminal Chloronitroso Compounds in Hydrogen Chloride/Glacial Acetic Acid Solution

The kinetics of the rate determining step $1a, b + 2 \rightarrow 3 + 4$ in the reaction scheme (1) as well as the conversion $3 + 4 \rightarrow 5$, which is leading out of the equilibrium $1a, b + 2 \rightleftharpoons 3 + 4$, have been investigated for a series of chloronitroso compounds. It is concluded from the kinetic data, that the reaction $1 + 2 \rightarrow 3 + 4$ proceeds as a bimolecular process *via* a cyclic transition state.

Isotopenaustausch-, Konkurrenz- und Abfangversuche hatten gezeigt¹⁾, daß die Konfigurationsumwandlung geminaler Chlornitrosoverbindungen $R^1R^2C(NO)Cl$ mit HCl durch Chlorabspaltung und Rückreaktion zu den Ausgangsverbindungen nach folgendem Schema abläuft:



Das Gleichgewicht $1a, b + 2 \rightleftharpoons 3 + 4$ liegt ganz auf Seiten der Chlornitrosoverbindung und des Chlorwasserstoffs, d. h. $k_1 \ll k_{-1}$; k_1 ist damit geschwindigkeitsbestimmend für den gesamten Prozeß ($1a \rightleftharpoons 1b$). Um das obige Schema quantitativ zu

¹⁾ H. Diekmann und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 1892 (1972), vorstehend.

erfassen, haben wir für eine Reihe von Chlornitrosoverbindungen die Kinetik der einzelnen Teilschritte, insbesondere die der Chlorabspaltung, mit Hilfe verschiedener Methoden gemessen; hierüber wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Kinetik der Fragmentierung an Hand von Racemisierungsversuchen

Eine optisch aktive Chlornitrosoverbindung (**1a, b**) verliert während des Entchlorierungsprozesses ihre Chiralität; man erhält somit durch Messung der Racemisierungsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Chlorabspaltung. Die optische Drehung (α) von z. B. **1a** muß nach dem Zeitgesetz

$$\ln \alpha = -k_1^{\text{rac}} \cdot t + C \quad (2)$$

abnehmen, sobald sich das quasi-stationäre Gleichgewicht **1a, b** + **2** \rightleftharpoons **3** + **4** eingestellt hat, da dann die Konzentration aller Reaktionspartner konstant bleibt. Werden allerdings einer oder mehrere der Reaktionspartner durch Nebenreaktionen wie z. B. die Abfangreaktion **3** + **4** \rightarrow **5** aus dem System entfernt, so sind Abweichungen von der Kinetik 1. Ordnung möglich.

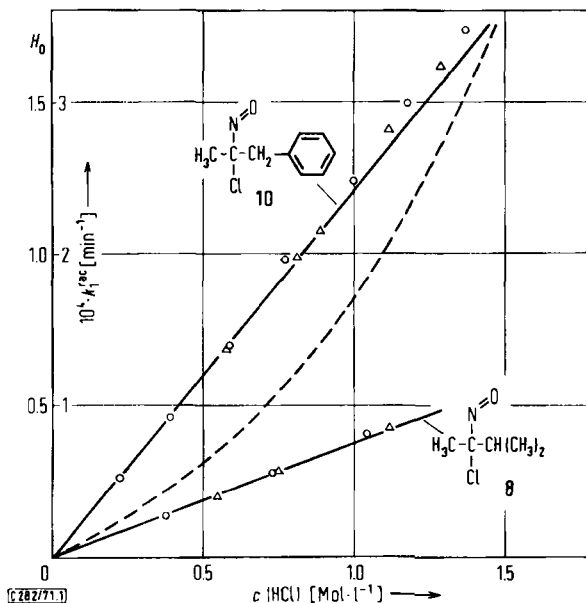
Bei der Auswertung haben wir aus der stets sehr genauen linearen Abhängigkeit des $\ln \alpha$ von der Zeit t pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} für die Racemisierung ermittelt. Der für die Racemisierung verantwortliche chemische Prozeß, die Chlorabspaltung, verläuft nach erster Ordnung in Bezug auf die Chlornitrosoverbindung; laut Tab. 1 erwiesen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} als unabhängig von der Ausgangskonzentration der Chlornitrosoverbindung. Die 1. Ordnung folgt zudem aus der Darstellbarkeit aller Racemisierungsversuche durch das Zeitgesetz der Gleichung (2).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstante k_1^{rac} bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen von 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan; $c(\text{HCl}) = 0.58 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $T = 19.86^\circ$

c (2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan)	$10^4 k_1^{\text{rac}}$ [min^{-1}]
0.025 $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.44
0.05 $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.42
0.10 $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.45

Um die Reaktionsordnung des Chlorwasserstoffes zu untersuchen, wurde die Geschwindigkeitskonstante k_1^{rac} bei verschiedenen Chlorwasserstoff-Konzentrationen, im übrigen aber konstanten Versuchsbedingungen, bestimmt. Das Ergebnis solcher Messungen zeigt am Beispiel des 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propans und des 2-Chlor-2-nitroso-3-methyl-butans die Abbild. 1.

Bei Auftragung gegen die Chlorwasserstoff-Konzentration liegen die Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} annähernd auf einer Geraden, die durch den Koordinatenursprung läuft; bei höheren Chlorwasserstoff-Konzentrationen ergaben sich allerdings kleinere, aber systematische Abweichungen von der Linearität nach größeren k_1^{rac} -Werten hin. Die Richtung der Abweichung legt nahe zu prüfen, ob der Effekt



Abbild. 1. Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} (○) und k_1^{abf} (△) für das 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan (10) und das 2-Chlor-2-nitroso-3-methyl-butan (8) sowie die Säurefunktion H_0^* (---) in Abhängigkeit von der Chlorwasserstoff-Konzentration bei 20°

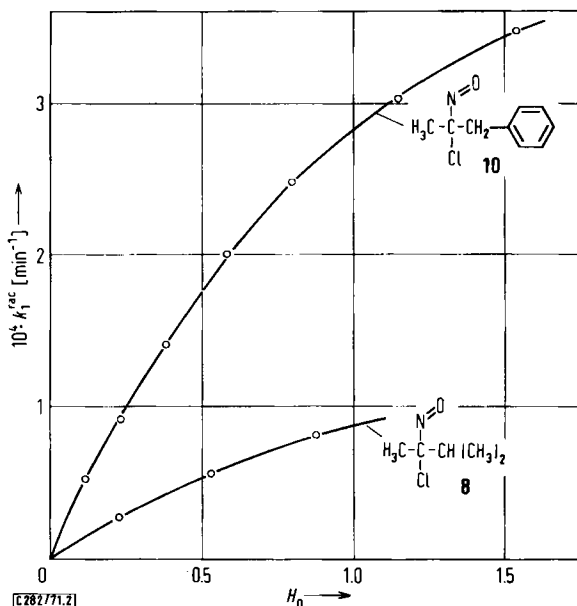
auf die Protonendonatorfähigkeit des Lösungssystems zurückzuführen ist. In Abbild. 1 ist deshalb auch der Verlauf der Hammettschen Säurefunktion H_0 (gemessen am *p*-Nitro-diphenylamin²⁾) eingetragen. Die Säurefunktion H_0 weicht wesentlich stärker von einem linearen Verlauf ab als die Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} . Noch deutlicher kommt diese unterschiedliche Abhängigkeit in einem k_1^{rac}/H_0 -Diagramm zum Ausdruck (Abbild. 2).

Aus einer linearen k_1^{rac}/H_0 -Beziehung wäre auf ein dem eigentlichen Chlorabspaltungsschritt vorgelagertes schnelles Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewicht zu schließen; dagegen deutet die beobachtete annähernd lineare $k_1^{\text{rac}}/c(\text{HCl})$ -Beziehung darauf hin, daß die Chlorabspaltung über einen Komplex der Chlornitrosoverbindung mit einer Chlorwasserstoffmolekel verläuft. Die beobachtete geringe Abweichung von der Linearität erscheint uns am besten durch eine Änderung der Polarität des Systems mit steigender HCl-Konzentration, d. h. durch einen Lösungsmittelleffekt, erklärt. Wir haben deshalb auch die Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} auf die HCl-Konzentration 1 bezogen und die nach $k_2^{\text{rac}} = k_1^{\text{rac}}/c(\text{HCl})$ erhaltenen bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten tabelliert (Tab. 3); hierdurch soll zum Ausdruck kommen, daß wir die Chlorabspaltung als bimolekularen Prozeß auffassen. In Tab. 3 sind ferner

*1) Der Bezugspunkt der Säurefunktion H_0 ist willkürlich; nach den Ergebnissen von Satchell²⁾ ist es ohnehin problematisch, eine in Chlorwasserstoff/Eisessig-Lösung gemessene Säurefunktion zu der für andere Lösungsmittelsysteme in Beziehung zu setzen.

2) D. P. N. Satchell, J. chem. Soc. [London] 1958, 1916.

die Aktivierungsgrößen ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger der Racemisierung aufgeführt, die aus den bei 4 bzw. 5 Temperaturen zwischen 12.5 und 50° ermittelten Geschwindigkeitskonstanten errechnet wurden.



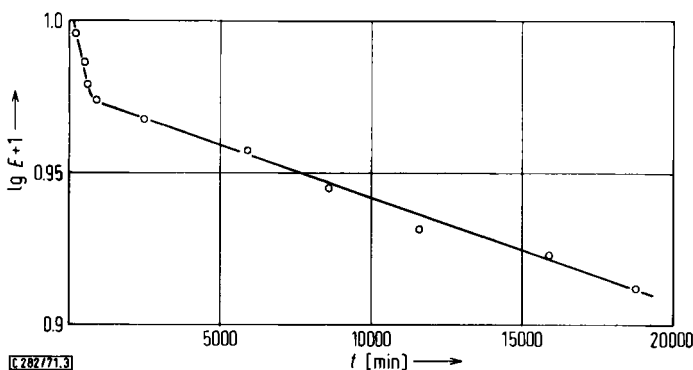
Abbild. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} von der Säurefunktion H_0

Nebenreaktionen der Äquilibrierung

Es war zu erwarten, daß die Primärprodukte, Oxim 3 und elementares Chlor 4, bei Anwesenheit geeigneter Reaktionspartner außer der Rückreaktion zu den Ausgangsstoffen 1a, b + 2 auch andere Umsetzungen eingehen würden. Alle diese Umsetzungen sind im Schema (1) in der Teilreaktion 3 + 4 \rightarrow 5 zusammengefaßt, die wir als „Nebenreaktion“ bezeichnen, denn sie hat einen Stoffverbrauch aus dem Gleichgewicht (1a + 2 \rightleftharpoons 3 + 4 \rightleftharpoons 1b + 2) zur Folge. Quantitative Angaben über das Ausmaß der Nebenreaktion zu erhalten, war besonders in Hinblick auf den Äquilibrierungsprozeß von Interesse.

Stoffumsatz in der Nebenreaktion bedeutet Verbrauch an Chlornitrosoverbindung, und dieser läßt sich sehr gut spektralphotometrisch an Hand der Absorptionsbande ihres $n-\pi^*$ -Überganges um 650 $m\mu$ bestimmen. Ein typischer Konzentrationsverlauf unter den Bedingungen der Racemisierungsreaktion ist für das 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan in Abbild. 3 dargestellt, in welcher der Logarithmus der Extinktion E gegen die Zeit aufgetragen ist.

Abbild. 3 zeigt, daß die Konzentrationsabnahme der Chlornitrosoverbindung zeitlich in zwei deutlich getrennte Abschnitte zerfällt: In einer relativ schnellen Anfangsphase wird ein kleiner Teil (im Beispiel etwa 6–7%) der Chlornitrosoverbindung abgebaut; die Dauer dieser Anfangsphase variiert erheblich mit dem Reinheitsgrad



Abbild. 3. Logarithmus der Extinktion E einer Lösung von 2-Chlor-2-nitroso-1-phenylpropan ($c'_0 = 0.05 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in HCl/Eisessig ($c(\text{HCl}) = 0.55 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei 20° in Abhängigkeit von der Zeit

der Substanzprobe. Im weiteren Verlauf nimmt die Abbaugeschwindigkeit dann stark ab. Dieser Gesamtverlauf läßt sich folgendermaßen interpretieren: Zum Reaktionsbeginn hat sich zuerst das Gleichgewicht $1a + 2 \rightleftharpoons 3 + 4 \rightleftharpoons 1b + 2$ einzustellen, was den Verbrauch von $1a, b + 2$ zur Folge hat. Wie Abbild. 3 zeigt, wird aber kein stationärer Zustand erreicht. Der fortgesetzte Stoffverbrauch aus dem Gleichgewicht $1a, b + 2 \rightleftharpoons 3 + 4$ erklärt sich dadurch, daß die Primärprodukte ($3 + 4$) zu Reaktionsbeginn fast vollständig von nie gänzlich auszuschließenden Verunreinigungen abgefangen werden; erst nach deren Absättigung bilden sie überwiegend die Ausgangsstoffe $1a, b + 2$ zurück. Die Nebenreaktion ($3 + 4 \rightarrow 5$) spielt dann nur noch eine untergeordnete Rolle, sei es, weil das noch nicht spezifizierte Abfangreagenz nur langsam nachgebildet wird, sei es, weil nun ein weit weniger reaktionsfähiger Abfangpartner um die Zwischenprodukte konkurriert. Experimentell wird diese Interpretation dadurch gestützt, daß sich die schnelle Anfangsphase bis zu mehr als 50proz. Umsatz ausdehnen läßt, wenn man der Reaktionslösung nur 25 Mol-% an Acetaldehyd oder Aceton, bezogen auf die Ausgangsmenge an Chlornitroverbindungen, zusetzt. Daß Aceton oder Acetaldehyd ebenso wie die zu Reaktionsbeginn anwesenden Verunreinigungen reagieren, beweist freilich noch nicht, daß es sich bei diesen Verunreinigungen ebenfalls um Ketone handelte; doch ist diese Erklärung insofern plausibel, als Ketone leicht als Zersetzungsprodukt der Chlornitroverbindungen entstehen können und auch als Ausgangssubstanzen zu deren Darstellung dienen.

Die Abbild. 3 zeigt, daß sich die Nebenreaktion in der langsamen zweiten Phase sehr gut durch ein Zeitgesetz 1. Ordnung darstellen läßt. Diese Darstellungsweise hat den Vorzug, daß die mit ihr gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten k_1^{nr} der Nebenreaktion durch Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1^{rac} der Racemisierung unmittelbar anzeigen, in welchem Verhältnis sich die Zwischenprodukte zu $1a, b + 2$ bzw. zu den Abfangprodukten 5 umsetzen. Die Nebenreaktion wurde in der Regel nicht über 20% Umsatz hinaus verfolgt; die Racemisierungsreaktion hatte dann nämlich meist schon einen Umsatz von weit mehr als 50% erreicht. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1^{nr} der untersuchten Chlornitroverbindungen (Tab. 2) erwiesen sich als proportional zur Chlorwasserstoffkonzentration.

Tab. 2. Pseudomonomolekulare Geschwindigkeitskonstanten k_1^{nr} bei 20° und einer Chlorwasserstoffkonzentration von 0.75 Mol·l⁻¹

	Chlornitrosoverbindung R'R''C(NO)Cl		k_1^{nr} [min ⁻¹]
	R'	R''	
6	CH ₃	CH ₃	3.1 · 10 ⁻⁵
7	CH ₃	C ₂ H ₅	1.4 · 10 ⁻⁵
8	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	1.3 · 10 ⁻⁵
9	CH ₃	C(CH ₃) ₃	1.2 · 10 ⁻⁵ (30°)
10	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	1.4 · 10 ⁻⁵
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	1.5 · 10 ⁻⁵
12		-[CH ₂] ₃ -	6.2 · 10 ⁻⁵
13		-[CH ₂] ₄ -	7.2 · 10 ⁻⁵
14		-[CH ₂] ₅ -	2.6 · 10 ⁻⁴
15		-[CH ₂] ₆ -	1.3 · 10 ⁻⁴
16		-[CH ₂] ₇ -	2.1 · 10 ⁻⁴
17		-[CH ₂] ₁₄ -	6.2 · 10 ⁻⁵

Um einen Anhalt über die Temperaturabhängigkeit der Nebenreaktion zu erhalten, wurden für das 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan die Geschwindigkeitskonstanten k_1^{nr} bei fünf verschiedenen Temperaturen zwischen 12.5 und 50° ermittelt. Sie liefern mit der Arrhenius-Gleichung (3)

$$\log k_1^{nr} = 12.8235 - 5201 \cdot T \quad (3)$$

die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^* = 23.2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$, einen wesentlich größeren Wert als für die Aktivierungsenthalpie der Chlorabspaltung dieser Verbindung (13.4 kcal·Mol⁻¹; s. Tab. 3). Die Nebenreaktion wird folglich durch Temperaturerhöhung relativ wesentlich stärker beschleunigt.

Tab. 3 gibt an Hand des Quotienten k_1/k^{nr} für alle untersuchten Chlornitrosoverbindungen einen Vergleich der Geschwindigkeit der Chlorabspaltung mit der Geschwindigkeit der Nebenreaktion. Sicherlich kommt diesen Quotienten keine zu große Genauigkeit zu, denn k^{nr} variiert zu sehr mit dem Reinheitsgrad der jeweiligen Substanzprobe. Die Verbindungen mit großer Geschwindigkeit der Chlorabspaltung weisen ein großes k_1/k^{nr} -Verhältnis auf. Wir erklären diesen Gang dadurch, daß bei schneller Chlorabspaltung das Abfangreagenz vergleichsweise viel zu langsam nachgebildet wird, als daß ein nennenswerter Bruchteil der Zwischenprodukte 3 + 4 mit ihm umgesetzt werden kann, ehe Rückreaktion zu den Ausgangsstoffen 1a,b + 2 erfolgt.

Ermittlung der Kinetik der Chlorabspaltung an Hand von Abfangversuchen

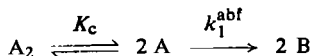
Der Schritt 1a,b + 2 → 3 + 4 ist somit geschwindigkeitsbestimmend. Seine Kinetik sollte sich auch durch Messung der Konzentrationsabnahme der Chlornitrosoverbindung 1a, b untersuchen lassen, wenn man die Primärprodukte 3 + 4 quantitativ abfängt. Als Abfangreagenz erschien auf Grund früherer Versuche¹⁾ Aceton geeignet. Wir haben deshalb die Konzentrationsabnahme einer Reihe von Chlornitrosoverbindungen unter Zusatz von Aceton spektralphotometrisch bestimmt.

Für die zeitliche Abnahme der Extinktion E fanden wir erwartungsgemäß ein Zeitgesetz 1. Ordnung:

$$\ln E = -k_1^{\text{abf}} \cdot t + \text{const.} \quad (4)$$

Nach Gleichung (4) wurden die Meßreihen aller nicht assoziierenden Chlornitrosoverbindungen ausgewertet; nur für das zur Dimerenbildung neigende 1-Chlor-1-nitroso-cyclobutan (12) war folgende Modifizierung notwendig:

Für das System



gilt die Massenbilanz

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} A_2 + A + B &= \text{const.} \\ \frac{1}{2} \frac{dA_2}{dt} + \frac{dA}{dt} + \frac{dB}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Für das Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht *) gilt

$$A = \sqrt{K_c} \cdot \sqrt{A_2} \quad (6)$$

Differentiation von (6) liefert

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{\sqrt{K_c}}{2 \sqrt{A_2}} \cdot \frac{dA_2}{dt} \\ \frac{1}{2} \frac{dA_2}{dt} &= \frac{dA}{dt} \cdot \frac{\sqrt{A_2}}{\sqrt{K_c}} \end{aligned} \quad (7)$$

Aus (5) und (7) folgt

$$\frac{dA}{dt} \left(1 + \frac{\sqrt{A_2}}{\sqrt{K_c}} \right) = - \frac{dB}{dt} = -k_1^{\text{abf}} \cdot A$$

Umformung unter Verwendung von (6) führt zu

$$\frac{dA}{A} + \frac{dA}{K_c} = -k_1^{\text{abf}} \cdot dt \quad (8)$$

Integration liefert

$$\ln A + \frac{A}{K_c} = -k_1^{\text{abf}} \cdot t + \text{const.} \quad (9)$$

*) Für das Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht gilt die Beziehung

$$K_c = 2 \cdot A \cdot \frac{\epsilon_c^2}{\epsilon(\epsilon - \epsilon_c)}$$

oder auch

$$2 A \epsilon_c^2 = -K_c \cdot \epsilon \cdot \epsilon_c + K_c \cdot \epsilon^2$$

ϵ_c = Extinktionskoeffiz. von A bei der Konz. c ,

ϵ = Extinktionskoeffiz. von A bei unendl. Verdünnung.

Die Auftragung von $2A \cdot \epsilon_c^2$ gegen ϵ_c liefert somit eine Gerade mit der Steigung $-K_c \cdot \epsilon$ und dem Ordinatenabschnitt $K_c \cdot \epsilon^2$. Nach diesem Verfahren wurde für das 1-Chlor-1-nitroso-cyclobutan (12) bei 20° die Gleichgewichtskonstante K_c zu $0,565 \text{ Mol} \cdot l^{-1}$ ermittelt; ihre Temperaturabhängigkeit ergibt eine Dissoziationsenergie von $7,65 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Gleichung (9) unterscheidet sich von (4) durch den zusätzlichen Summanden $\frac{A}{K_c}$. Bei sehr großer Gleichgewichtskonstante K_c (minimale Assoziation) oder sehr großer Verdünnung (kleines A) geht (9) in (4) über.

In Abbild. 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung k_1^{rac} (Kreise) und der Abfangversuche k_1^{abf} (Dreiecke) für das 2-Chlor-2-nitroso-1-phenyl-propan (10) und das 2-Chlor-2-nitroso-3-methyl-butan (8) in Abhängigkeit von der Chlorwasserstoff-Konzentration aufgetragen. Für beide Verbindungen ergeben sich nach den beiden Meßmethoden innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Zahlenwerte für k_1^{rac} und k_1^{abf} . Damit ist gesichert, daß die beiden verschiedenen Meßverfahren den gleichen chemischen Prozeß, nämlich die Chlorabspaltung, kinetisch erfassen.

Das Abfangreagenz Aceton greift erst *nach* dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in das Reaktionsgeschehen ein; k_1^{abf} erwies sich als unabhängig von der Acetonkonzentration zwischen 0.00375 und 0.0375 Mol · l⁻¹. Führt man Racemisierungsversuche in Gegenwart von Aceton aus, so ist kein Einfluß auf die Racemisierungsgeschwindigkeit festzustellen: Der für die Racemisierung verantwortliche chemische Vorgang ist folglich bereits abgeschlossen, wenn die Acetonmolekel zur Reaktion kommt.

Während wir die Chlorabspaltung mit Hilfe von Racemisierungsversuchen nur für chirale Chlornitrosoverbindungen messen konnten, steht mit den Abfangversuchen nun auch ein Meßverfahren für nicht-chirale Verbindungen zur Verfügung; überdies ist dies Verfahren weniger aufwendig. Wir haben nach dieser Methode die Chlorabspaltung für eine Reihe einfach gebauter Chlornitrosoverbindungen untersucht, an denen sich die charakteristischen Züge dieser Reaktion besonders deutlich zeigen sollten. Die Auswertung erfolgte an Hand der Gleichungen (4) bzw. (9), in Tab. 3 tabelliert wurde k_2^{abf} als k_1 -Wert, d. h. es wurden die k_1^{abf} -Werte ebenfalls (vgl. Racemisierungsversuche) auf die Chlorwasserstoff-Konzentration 1 bezogen. Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger wurden aus Versuchsreihen bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 12.5 und 50° ermittelt.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Chlorabspaltung k_1 bei 20°, Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger sowie das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Chlorabspaltung und Nebenreaktion k_1/k^{nr} aller untersuchten gem.-Chlornitrosoverbindungen R'R''C(NO)Cl

	Alkylreste R'	Alkylreste R''	Meß- methode ^{a)}	k_1 [l · Mol ⁻¹ · sec ⁻¹]	$k_1(\text{rel})$	ΔH^\ddagger [kcal · Mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger ^{b)} [C]	k_1/k^{nr}
6	CH ₃	CH ₃	B	7.35 ± ·33 · 10 ⁻⁶	4.4	13.1 ± ·3	-37.5 ± 1	11
7	CH ₃	C ₂ H ₅	B	4.18 ± ·22 · 10 ⁻⁶	2.5	13.3 ± ·4	-37.5 ± 1.5	13
8	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	A, B	1.25 ± ·13 · 10 ⁻⁶	0.75	14.4 ± ·8	-36 ± 2	4
9	CH ₃	C(CH ₃) ₃	B	8.10 ± ·32 · 10 ⁻⁸	0.05	22.2 ± ·5	-15 ± 0.5	1.1
10	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	A, B	4.19 ± ·15 · 10 ⁻⁶	2.5	13.4 ± ·2	-37 ± 1	13
11	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	B	1.67 ± ·15 · 10 ⁻⁶	1.0	14.1 ± ·6	-37 ± 2	5
12		--[CH ₂] ₃ --	B	9.37 ± ·36 · 10 ⁻⁶	5.6	14.1 ± ·3	-34 ± 1	7
13		--[CH ₂] ₄ --	B	2.94 ± ·25 · 10 ⁻⁵	17.6	11.6 ± ·3	-40 ± 1.5	18
14		--[CH ₂] ₅ --	B	1.47 ± ·08 · 10 ⁻⁵	8.8	12.2 ± ·2	-39 ± 1	24
15		--[CH ₂] ₆ --	B	4.41 ± ·20 · 10 ⁻⁶	2.6	13.0 ± ·3	-39 ± 1	1.5
16		--[CH ₂] ₇ --	B	5.12 ± ·23 · 10 ⁻⁶	3.1	12.8 ± ·3	-38 ± 1.5	1.1
17		--[CH ₂] ₁₄ --	B	6.86 ± ·18 · 10 ⁻⁶	4.1	12.1 ± ·2	-41 ± 1	5

^{a)} A - Racemisierungsversuche, B - Abfangversuche.

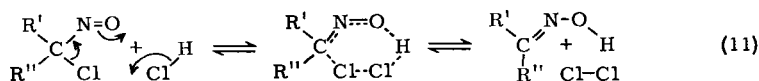
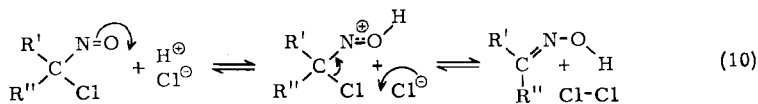
^{b)} Standardzustand: 1 Mol · l⁻¹ bei 20°.

Diskussion der kinetischen Daten sowie des Übergangszustandes der Chlorabspaltung

Die Frage nach dem detaillierten Verlauf der Chlorabspaltung verlangt eine Entscheidung zwischen folgenden Alternativen:

(10): Protonierung der Nitrosogruppe und kationische Abspaltung des Chlors verlaufen als zwei zeitlich getrennte Vorgänge etwa in dem Sinne, daß sich primär ein Ionenpaar aus protonierter Chlornitrosoverbindung und Chlorid-Ion bildet, das in die Ausgangsstoffe zerfallen oder aber zu den Produkten Chlor und Oxim weiterreagieren kann.

(11): Ausbildung der O—H- und Bruch der C—Cl-Bindung verlaufen als ein synchroner Prozeß.



Unsere Befunde sprechen für einen Reaktionsablauf gemäß (11):

Wie im Zusammenhang mit der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Racemisierung k_1^{rac} bereits diskutiert, spricht die weitgehende Proportionalität zwischen Chlorwasserstoff-Konzentration und k_1^{rac} für eine Beteiligung der HCl-Molekel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Würde ein Stufenprozeß entsprechend (10) vorliegen, bei dem der geschwindigkeitsbestimmenden Chlorabspaltung ein Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewicht vorgelagert wäre, müßte man eine Proportionalität zwischen k_1^{rac} und H_0 erwarten.

Chlorwasserstoff ist nach den Untersuchungen von *Kolthoff* und *Bruckenstein*³⁾ in Eisessig nur schwach ionisiert und kaum dissoziiert und dürfte somit als polare aber undissoziierte Molekel in die Reaktion eingehen.

Wäre ein Ionenpaar Zwischenstufe der Chlorabspaltung, so müßte man diese durch Zusatz von Wasser beschleunigen können. Ein ³⁶Cl-Austausch in Eisessig/Wasser 98 : 2 (siehe Abbild. in nachfolgender Mitteilung⁴⁾) zeigt jedoch, daß keine Beschleunigung eintritt.

Für den Ablauf nach Schema (11) sprechen ferner die Daten der Tab. 3: Die durchweg recht kleinen Aktivierungsenthalpien ΔH^{\ddagger} lassen auf synchronen Bindungsbruch und Bindungsbildung schließen, und die stark negativen Aktivierungsentropien ΔS^{\ddagger} deuten auf einen hohen Ordnungsgrad im Übergangszustand hin.

Auch die Abhängigkeit der Chlorabspaltungsgeschwindigkeit aus den Chlornitrosoverbindungen $\text{R}'\text{R}''\text{C}(\text{NO})\text{Cl}$ von den Alkylresten R' und R'' läßt sich unter Annahme des Schemas (11) zwanglos erklären:

In der Reihe der offenkettigen Chlornitrosoverbindungen (6–11) nimmt mit zunehmender Raumbeanspruchung der Alkylreste die Geschwindigkeit ab. Zunehmende

³⁾ *J. M. Kolthoff* und *S. Bruckenstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1, 10, 2974 (1956).

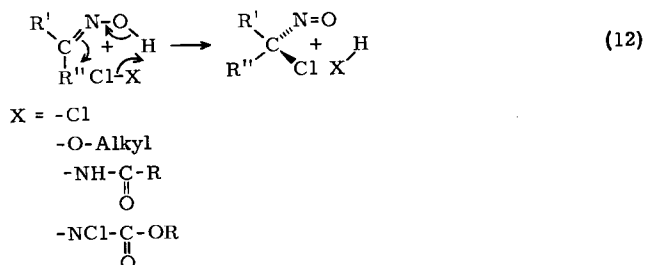
⁴⁾ *H. Diekmann* und *W. Lüttke*, *Chem. Ber.* **105**, 1911 (1972), nachstehend.

Gruppenhäufung erschwert offensichtlich die Bildung des cyclischen Übergangszustandes, was sich besonders ausgeprägt bei der vergleichsweise sehr kleinen Entchlorierungsgeschwindigkeit, der großen Aktivierungsenthalpie und weniger stark negativen Aktivierungsentropie des 2-Chlor-2-nitroso-3.3-dimethyl-butans (9) zeigt.

Für die cyclischen Verbindungen (12–17) wirkt sich offensichtlich gegenüber den offenkettigen reaktionserleichternd aus, daß durch die Ringbildung die Reste R' und R'' vom Reaktionszentrum „weggebunden“ werden, was ein Vergleich mit 11 als Bezugssubstanz deutlich macht. Den Gang der Geschwindigkeit innerhalb der cyclischen Reihe erklären wir anhand von Modelluntersuchungen zur Stabilität der Cyclanon-Cyanhydrine⁵⁾: Die größte Chlorabspaltungsgeschwindigkeit erreicht die Fünfring-Verbindung 13, für die die Umwandlung der Chlornitroso- in eine Oximfunktion zu einem Verlust an *Pitzer*-Spannung führt; ein entsprechender Energiegewinn ist für das Cyclohexan-Derivat 14 nicht möglich. Beim Cyclobutan-Derivat 12 werden zwei gegenläufige Effekte wirksam: Der Verlust an *Pitzer*-Spannung beim Übergang eines Ringkohlenstoffatoms in den sp²-Bindungszustand wird überkompensiert durch die zunehmende Ringspannung. Die Derivate 15 und 16 ergaben nicht die erwartete Reaktionsbeschleunigung; wahrscheinlich ist hier die Ausbildung des cyclischen Übergangszustandes gemäß (11) behindert.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß der vorstehend spezifizierte Mechanismus auch für die Rückreaktion, die Umsetzung von Chlor mit Oximen, eine Aussage trifft, die nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ebenfalls nach einem analogen cyclischen Synchronmechanismus verlaufen sollte. Ihren Ablauf hat man sich so vorzustellen, daß mit der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke von der Oxim-Hydroxylgruppe zur Chlormolekel diese eine Polarisierung erfährt, die den gleichzeitigen elektrophilen Angriff auf die C=N-Doppelbindung unterstützt.

Bei unserer Suche nach organischen Chlorierungsreagenzien für Oxime hatten wir gefunden⁶⁾, daß sich elementares Chlor mit Vorteil durch tert.-Alkylhypochlorite, N-Chlor-amide oder -imide oder N,N-Dichlor-urethane ersetzen läßt. Das analoge Reaktionsverhalten dieser Agenzien läßt auf einen gleichartigen Mechanismus schließen (12):



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen.

⁵⁾ V. Prelog und U. Kobelt, *Helv. chim. Acta* **32**, 1187 (1949); V. Prelog und O. Häfliger, *ebenda* **32**, 2088 (1949).

⁶⁾ H. Diekmann und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **80**, 395 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 387 (1968).

Beschreibung der Versuche

Substanzen

Die für die kinetischen Messungen verwandten *gem.-Chlornitrosoverbindungen* wurden durch Umsetzung der entsprechenden *Oxime* mit *tert.-Butylhypochlorit* in Trichlorfluormethan (Freon 11) gewonnen⁶⁾; zur asymmetrischen Synthese der für die Racemisierungsversuche benötigten *optisch aktiven Chlornitrosoverbindungen* erfolgte die Umsetzung der *Oxime* mit *Isobornylhypochlorit*⁷⁾. Gereinigt wurden die Produkte in der Regel durch Destillation bei vermindertem Druck über eine Drehbandkolonne mit Teflonband, wobei folgende Siedepunkte beobachtet wurden:

6: 8°/20 Torr; 7: 22°/20 Torr; 8: 21°/12 Torr;
11: 27°/12 Torr; 13: 31°/12 Torr; 14: 50°/12 Torr;
15: 72°/12 Torr; 16: 54°/ 1 Torr.

Verb. 10 siedet bei 68°/1 Torr und wurde durch Zonenschmelzen nachgereinigt, Schmp. 12°. 9 (kristallin) und 17 (ölig) wurden bei Raumtemperatur i. Hochvak. sublimiert. 12 bildet als einzige der untersuchten Verbindungen ein farbloses, kristallines Nitrosodimeres und wurde aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 68–70° (unter Blaufärbung).

Als Lösungsmittel fand Eisessig, p. a., indifferent gegen Chromtrioxid, der Fa. E. Merck, Darmstadt, Verwendung. Die Chlorwasserstoff/Eisessig-Lösungen wurden durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff hergestellt. Ihr Wassergehalt wurde nach *Karl Fischer* bestimmt und, sofern er nicht unter 0.2% lag, durch Zusatz einer berechneten Menge Acetanhydrid unter diesen Wert eingestellt. Die Bestimmung des Chlorwasserstoffgehalts der Lösungen erfolgte durch Ermittlung des Chloridgehalts nach *Mohr*.

Durchführung der kinetischen Messungen

Um photochemische Zersetzungen der Chlornitrosoverbindungen zu vermeiden, erfolgten sämtliche Messungen im abgedunkelten Raum.

Die Ausgangskonzentration der Chlornitrosoverbindung wurde durch Einwaage stets recht genau auf 0.05 Mol · l⁻¹ eingestellt; Wägefehler waren in Hinblick auf die pseudomonomolekulare Kinetik allerdings ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Meßergebnisse.

Konzentrationsänderungen des Chlorwasserstoffs auf Grund der thermischen Ausdehnung des Eisessigs bei den von 20° abweichenden Versuchen wurden durch eine entsprechende Interpolationsformel⁸⁾ berücksichtigt. Die Versuchstemperaturen ließen sich mit Hilfe eines amtlich geeichten Thermometers auf etwa ± 1/20 Grad Genauigkeit ablesen.

Zu den Racemisierungsversuchen

Für die polarimetrischen Messungen stand uns das Perkin-Elmer-Polarimeter 141 zur Verfügung, dessen thermostatisierte Küvetten direkt als Reaktionsgefäße benutzt wurden. Das Regelintervall des angeschlossenen Thermostaten betrug 0.05 bis 0.1°, der Mittelwert wurde als Reaktionstemp. angenommen. Bei den stärker von der Raumtemp. abweichenden Temperaturen machte sich eine Temperaturdifferenz zwischen Küvette und Thermostat bemerkbar, die an Hand einer Eichkurve korrigiert wurde.

⁷⁾ H. Diekmann und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **80**, 39 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 38 (1968).

⁸⁾ *Handbook of Chemistry and Physics*, 44th Edit., S. 2334, The Chem. Rubber Publ. Comp., Cleveland, Ohio 1962.

Zur Messung der Neben- bzw. Abfangreaktion

Die spektralphotometrischen Konzentrationsbestimmungen erfolgten mit dem Perkin-Elmer-UV-Spektrophotometer 137, für das vom Hersteller eine photometrische Genauigkeit von ± 0.05 Extinktionseinheiten angegeben wird. Verdünnungsreihen zeigten, daß mit Ausnahme des 1-Chlor-1-nitroso-cyclobutans das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt ist, d. h., daß keine meßbare Assoziation zu Dimeren vorliegt.

Der insbesondere bei höheren Temperaturen recht große Chlorwasserstoff-Dampfdruck veranlaßte, die Meßreihen mit Hilfe der Ampullentechnik durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden je Meßreihe 10 Proben à 5 ccm in Ampullen aus Duran-50-Glas eingeschmolzen, die vorher 2 Stdn. in Chlorwasserstoff/Eisessig-Lösung ausgekocht worden waren. Besonders bei der Untersuchung der Nebenreaktion war sorgfältig darauf zu achten, daß die Abschmelzstelle der Ampullen völlig frei von Substanzresten war, um die Entstehung von Zersetzungsprodukten beim Abschmelzvorgang zu vermeiden. Dies wird durch Einfrieren der Reaktionslösung im unteren Ampullenteil in flüssigem Stickstoff und gleichzeitiges Heizen der Abschmelzstelle mit einem Fön erreicht.

Die zehn Meßpunkte jeder Versuchsreihe wurden möglichst gleichmäßig über die erste Halbwertszeit der Reaktion verteilt, die Ampullen aller nicht bei 20° ablaufenden Versuche vor der Messung auf 20° thermostatisiert.

Auswertung der Versuchsreihen

Die Berechnung der pseudomonomolekularen Geschwindigkeitskonstanten erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms⁹⁾, das auch zur Ermittlung der Aktivierungsparameter¹⁰⁾ verwendet wurde.

⁹⁾ K. B. Wiberg, Computer Programming for Chemists, S. 26f., W. A. Benjamin, N. Y. 1965.

¹⁰⁾ J. F. Bunnett in A. Weißberger, Technique in Organic Chemistry, Vol. VIII, 1, S. 199ff., Interscience Publ., N. Y. 1961.