

REFERENCES

1. Zobáčová A., Heřmánková V., Jarý J.: *This Journal* 35, 327 (1970).
2. Honeyman J., Morgan J. W. W.: *J. Chem. Soc.* 1955, 3660.
3. Huber H., Reichstein T.: *Helv. Chim. Acta* 31, 1649 (1948).
4. Newth F. H.: *Quart. Rev.* 13, 30 (1959).
5. Hedgley E. J., Overend W. G., Rennie R. A. C.: *J. Chem. Soc.* 1963, 4701.
6. Wiggins L. F.: *J. Chem. Soc.* 1944, 522.
7. Sorkin E., Reichstein T.: *Helv. Chim. Acta* 28, 1 (1945).
8. Gut M., Prins D. A., Reichstein T.: *Helv. Chim. Acta* 30, 743 (1947).
9. Fürst A., Plattner P.: Abstracts of Papers, 12th International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York, 1951, 405.

Translated by M. Tichý.

ISOMERISATION VON NITROOLEFINEN

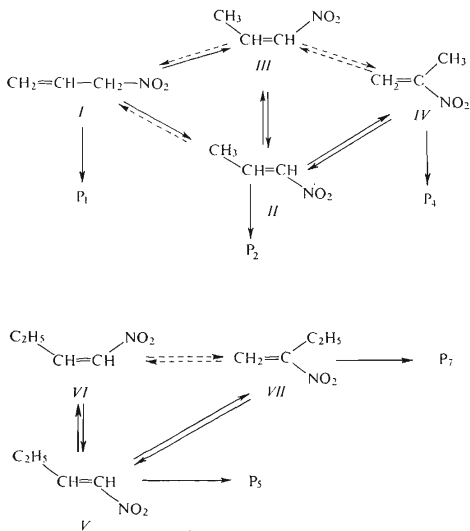
L. LEŠETICKÝ und M. PROCHÁZKA

*Institut für organische Chemie,
Karlsuniversität, Prag 2*

Eingegangen am 10. April 1970

Über die Isomerie ungesättigter Nitroverbindungen finden sich im Schrifttum nur verhältnismäßig wenige Angaben. Baskov und Mitarbeiter¹ beschrieben die Isomerisation von 3-Nitro-1-propen (*I*) zu *trans*- und *cis*-1-Nitro-1-propen (*II* und *III*) und die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den Isomeren bei Einwirkung von Natriummethanolat in Spuren Mengen während eines Jahres bei Raumtemperatur (Gleichgewichtszusammensetzung 23% *I*, 75% *II*, 2% *III*). Das Reaktionsgemisch wurde kernresonanzspektroskopisch analysiert. Bordwell und Garbisch² fanden im Gleichgewicht von 3-Nitro-1-buten und 2-Nitro-2-buten 87% konjugiertes und 13% nichtkonjugiertes Isomer. Die mit Triäthylamin katalysierte Reaktion, bei der sie aber bloß von 3-Nitro-1-buten ausgingen, verfolgten sie infrarotspektroskopisch. 3-Nitro-2-acetoxycyclobutan ergab bei Einwirkung von Triäthylamin die gleiche Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches². Auch das Gleichgewicht zwischen 3-Nitro-2-methyl-1-propen und 1-Nitro-2-methyl-1-propen im Verhältnis von 81 : 19% ist zugunsten des konjugierten Isomeren verschoben^{3,4}. Bei der Untersuchung der Kinetik dieser Gleichgewichtseinstellung fanden Hesse und Mitarbeiter⁴, daß ΔH_{293}^0 1,5 kcal/mol beträgt und die Gleichgewichtslage nur unbedeutend von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Bourillot und Mitarbeiter⁵ untersuchten die thermische Gleichgewichtseinstellung einer Reihe Nitroolefine und behaupten umgekehrt, daß bei dieser Isomerisation die Gleichgewichtslage stark vom angewandten Lösungsmittel abhängt.

Bei der kinetischen Verfolgung der Isomerisation haben wir jetzt gefunden, daß sich Verbindung *I* bei Behandlung mit Triäthylamin vollständig in das Gemisch der Isomeren *II* und *III* umwandelt, die dann einer Folgereaktion unter Bildung von 2-Nitropropen (*IV*) unterliegen. Das Endergebnis ist ein Gleichgewicht zwischen den Isomeren *II*, *III* und *IV*. Bei Ausgang von 1-Nitro-1-propen findet sich im Reaktionsgemisch kein 3-Nitro-1-propen. Da die festgestellte Umlagerung in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde, untersuchten wir die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung zwischen *trans*-1-Nitro-1-propen (*II*)* und 2-Nitropropen (*IV*) und zwischen den homologen Verbindungen *trans*-1-Nitro-1-buten (*V*)* und 2-Nitro-1-buten (*VII*).



Alle untersuchten Verbindungen polymerisieren bei Anwesenheit einer Base⁴, wodurch die Auswertung der kinetischen Daten erschwert und die Genauigkeit der erzielten Resultate gemindert wird. Da wir den Zeitverlauf der Konzentrationsänderung aller polymeren Substanztypen, die aus den einzelnen Nitroolefinen entstehen, nicht verfolgen konnten, bedienten wir uns einer approximativer Lösung. Die Geschwindigkeitskonstanten bestimmten wir zu Beginn der Reaktion (bis zu maximal 10–20%iger Abnahme der Ausgangsverbindung), in welchem Abschnitt sich die Folgereaktionen der gebildeten Substanzen noch nicht markant geltend machen. Die Berechnung führten wir für ein System von zwei (bzw. drei) Seitenreaktionen 1. Ordnung aus; die

* Während des Umlagerungsablaufes verbleiben die beiden *cis*-Isomeren *III* und *V* in Mengen, die den Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen (2–3%), weshalb die betreffenden Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten in Tabelle I nicht aufgeführt sind.

analytischen Konzentrationen des Polymeren bestimmten wir aus dem Unterschied der Anfangskonzentration der Ausgangsverbindung und der Summe der momentanen Konzentrationen der gebildeten Isomeren. Die Gleichgewichtskonstanten bestimmten wir aus den analytischen Konzentrationen der Isomeren im Gleichgewicht. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten verarbeiteten wir in der üblichen Weise. Die Resultate sind in Tabelle I aufgeführt.

TABELLE I

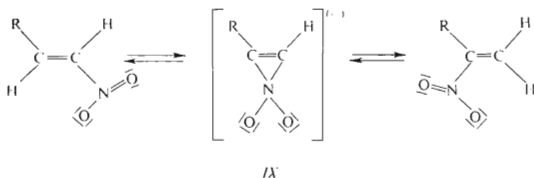
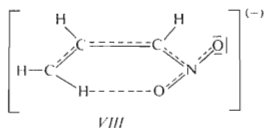
Isomerisations-Gleichgewichts- und -Geschwindigkeitskonstanten

Reaktion ^a	$K_{298^\circ\text{K}}$	$\Delta H, \text{kcal/mol}$	$\Delta G_{298}, \text{kcal/mol}$	$\frac{\Delta S}{\text{cal grad}^{-1} \text{mol}^{-1}}$
$II \rightleftharpoons IV$	1,46	0,60	0,23	1,25
$V \rightleftharpoons VII$	0,71	0,65	-0,21	3,0
	$k_{298^\circ\text{K}}, \text{Std}^{-1}$	$E_a, \text{kcal/mol}$	$\log A$	$\Delta S^\ddagger, \text{cal grad}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$I \rightarrow II$	0,77	12,2	8,5	-21,6
$I \rightarrow III$	0,6	7,0	5,6	-34,8
$I \rightarrow P_1$	1,7	9,1	6,8	-29,3
$II \rightarrow IV$	0,04	11,5	7,1	-30,0
$II \rightarrow P_2$	0,004	6,0	4,0	-44,0
$IV \rightarrow II$	0,48	10,7	7,6	-26,8
$IV \rightarrow P_4$	0,066	14,10	9,3	-20,0
$V \rightarrow VII$	0,10 ¹	11,9	7,65	-27,5
$V \rightarrow P_5$	0,04	10,8	9,3	-20,0
$VII \rightarrow V$	0,27	16,0	10,9	-11,5
$VII \rightarrow P_7$	0,20	20,5	14,3	1,0

^a P_i bezeichnet das Polymer der Substanz i .

Es ist anzunehmen, daß der Reaktionsverlauf mit der Bildung eines Carbanions verbunden ist; für die Dreikohlentoffisomerisation $I \rightarrow II + III$ setzen wir als Zwischenprodukt ein delokalisiertes Carbanion vom Typus $VIII$ voraus, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß zu Beginn der Reaktion das thermodynamisch wenig stabile *cis*-Isomer III in verhältnismäßig großer Menge entsteht. Bei der Umlagerung von 1-Nitro-1-alken zu 2-Nitro-1-alken setzen wir das Zwischenprodukt IX voraus. Die gleichen Zwischenprodukte ziehen wir für die Polymerisationsreaktionen in Erwägung. Für die Annahme eines Carbanions vom Typus IX sprechen zwei Tatsachen: *a*) Nitroolefine, die kein β -ständiges Wasserstoffatom enthalten, isomerisieren in der üblichen Weise zu einem Gemisch der α, β - und β, γ -ungesättigten Isomeren. Aus diesem Grund ziehen wir die Wanderung des Alkyls und die Bildung eines Carbanions durch Abspaltung des α -Protons nicht in Erwägung, da dann aus 1-Nitro-2-methyl-1-propen 2-Nitro-2-buten ent-

stehen müßte, was nicht beobachtet wurde⁴. b) Die Lösungen der beiden Isomeren in Kaliumhydroxid weisen im UV-Spektrum die gleiche Lage der Absorptionsmaxima (238 nm) auf und bilden also das gleiche Carbanion. Ein ähnliches Carbanion wird auch als Zwischenprodukt bei der Umlagerung von 1,1,1,3-Tetranitropropan zu 1,1,1,3,3-Tetranitropropan vorausgesetzt⁶.



EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Substanzen

Alle angewandten Substanzen wurden nach Literaturverfahren bereitet. Ihre Reinheit und Identität wurden infrarot- und kernresonanzspektroskopisch und gaschromatographisch überprüft. 3-Nitro-1-propen wurde nach Kornblum⁷ dargestellt; durch Destillation über eine Kolonne (20 cm) bei 15 Torr in Stickstoffatmosphäre wurde die Substanz von 98%iger Reinheit gewonnen (als Beimischung enthält sie die Isomeren *II* und *III*). Die konjugierten Nitroolefine wurden durch Dehydratisierung der betreffenden Nitroalkohole mit Phthalsäureanhydrid bereitet^{8,9}. 2-Nitropropen (*IV*) (Zit.^{10,13}) und 2-Nitro-1-buten (*VII*) (Zit.^{9,13}) entstehen nach dieser Methode mit einem Gehalt von weniger als 0,5% Verunreinigungen. *trans*-1-Nitropropen (*II*) (Zit.^{8,11}) und *trans*-1-Nitro-1-buten (*V*) (Zit.^{11,12}) wurden durch Destillation über eine Kolonne (100 cm; 40 theor. Böden) unter vermindertem Druck in Stickstoffatmosphäre gereinigt.

Kinetische Messungen

In Glasampullen von 3 ml Fassungsvermögen mit Silikonkautschuk-Verschluß wurden 0,5 ml einmolare Lösung des betreffenden Nitroolefins in Tetrahydrofuran einpipettiert. Nach ein- bis zweistündigem Thermostatisieren wurde die Reaktion durch Zusatz von 5 μ l 1M Triäthylaminlösung in Tetrahydrofuran (1 Molprozent) gestartet. Abgebrochen wurde die Reaktion durch Zusatz von 10 μ l 1M Oxalsäurelösung in Tetrahydrofuran. Alle Zusätze erfolgten mittels einer Mikrodosierungsinjektionsspritze von 10 μ l Fassungsvermögen (Hamilton Co). Nach Temperaturengleich wurden die Reaktionsgemische gaschromatographisch analysiert. Die Kontrollproben (ohne Amin) entsprachen in allen Fällen der ursprünglichen Lösung.

Gaschromatographie

Alle Analysen wurden unter Anwendung des Gaschromatographen Chrom 2 mit Ionisationsdetektor (Laboratorní přístroje, Prag) ausgeführt. Verwendet wurden 2 m lange Glassäulen vom Innendurchmesser 0,4 cm. Bei den Analysen der Isomerisierungsgemische wurde als stationäre Phase 15% Dinonylphthalat auf Chromosorb W (80–100 mesh) angewendet. Die Reinheit der Substanzen wurde durch Anwendung der folgenden weiteren stationären Phasen überprüft: 20% Apiezon L, 15% Reoplex 400 und 4% Trikresylphosphat mit 1,5% Phosphorsäure – alle auf Chromosorb W. Vor Ausführung der Analysen wurde die Detektor-Reaktion mit den für die Isomerisierung bereiteten Lösungen geeicht. Die Konzentrations-Eichung des *cis*-Isomeren *III* erfolgte mit einem durch Bestrahlung mit UV-Licht mit dem *cis*-Isomeren angereicherten Gemisch¹⁴ der Substanzen *II* und *III*.

LITERATUR

1. Baskov J. V., Urbanski T., Witanowski M., Stefaniak L.: *Tetrahedron* 20, 1519 (1964).
2. Bordwell F. G., Garbisch E. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3588 (1960).
3. Shechter H., Shepherd J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 3617 (1954).
4. Hesse G., Hatz R., König H.: *Ann.* 709, 79 (1967).
5. Bourillot M., Rostaing P., Descotes G.: *Compt. Rend.* 262, 1080 (1966).
6. Noble P. Jr., Borgardt F. G., Reed W. L.: *Chem. Rev.* 64, 30 (1964).
7. Kornblum N.: *Org. Reactions* 12, 101 (1962).
8. Buckley G. D., Scaife C. W.: *J. Chem. Soc.* 1947, 1471.
9. Kannanov T. M., Kozlov L. M., Burmistrov V. I.: *Trudy Kazan. Chim. Technol. Inst. im. S. M. Kirova* 1959, Nr. 26, 59.
10. Blomquist A. T., Tapp W. J., Johnson J. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1519 (1945).
11. Schmidt E., Rutz G.: *Ber.* 61, 2142 (1928).
12. Levy N., Scaife C. W., Smith A. E. W.: *J. Chem. Soc.* 1948, 52.
13. Hass H. B., Susie A. G., Heider R. L.: *J. Org. Chem.* 15, 8 (1950).
14. Dudinskaja A. A., Schvechgeimer G. A., Novikov C. C., Sloveckij B. I.: *Izv. Akad. Nauk USSR* 1961, 182.

Übersetzt von M. Wichsová.