

## 158. Das Problem der Mononitrierung von Durol

von S. B. Hanna<sup>1)</sup>, E. Hunziker, T. Saito und H. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(24. VI. 69)

*Summary.* In contrast to many previous investigations, reaction conditions were found under which the nitration of durene (nitrating ratio of 1:1) gives predominantly, and in high yield, mononitrodurene rather than the usually formed dinitrodurene (plus unreacted durene). The method consists in nitrating by nitronium phosphorohexafluoride in nitromethane as solvent in presence of two equivalents of water.

With mixed acid ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) in nitromethane and in acetonitrile durene forms also mono- and no dinitrodurene; but under most conditions by-products are formed. Some of the by-products were identified.

Some preliminary mechanistic results are reported: An addition complex of unknown structure is formed rapidly; 3,6-dideuterodurene +  $\text{D}_2\text{O}$  do not show a hydrogen isotope effect; the preferential formation of dinitrodurene under conventional conditions is due to the fact that the reaction occurs at encounter-controlled rate.

1. *Problemstellung.* Bereits im 19. Jahrhundert haben mehrere Forscher auf die merkwürdige Beobachtung hingewiesen, dass Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) bei der Nitrierung nur Dinitro-, aber nicht Mononitrodurol ergibt [1]. NEF [2] und FRANCIS [3] beobachteten ausserdem, dass Durol unter bestimmten Bedingungen eine ausgeprägte Tendenz zur Seitenkettennitrierung aufweist.

WILLSTÄTTER & KUBLI [4], die die Resultate der früheren Bearbeiter bestätigten, nahmen an, dass das Dinitroprodukt nicht über die Mononitroverbindung, sondern über ein labiles Additionsprodukt von Salpetersäure entstanden ist.

In neuerer Zeit haben sich G. & M. P. ILLUMINATI [5] mit der Nitrierung von Durol mittels Salpetersäure in Schwefelsäure-Chloroform-Mischungen nach SMITH [6] befasst. Auch unter diesen Bedingungen wird etwa viermal mehr Dinitro- als Mononitroverbindung gefasst, wenn die Ausgangsprodukte im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 eingesetzt werden. Eine entsprechende Menge nicht umgesetztes Durol lässt sich deshalb unter diesen Bedingungen regenerieren. Diese Autoren wie auch FUSON [7] vermuten im Gegensatz zu WILLSTÄTTER & KUBLI [4], dass Mononitrodurol wohl gebildet wird, jedoch rascher als Durol weiterreagiert. FUSON sieht die Ursache dafür im heterogenen System und vermutet, dass Mononitrodurol in der eigentlichen Nitrierphase dieses Systems besser löslich ist als Durol.

Die experimentellen Beobachtungen über die Nitrierung von Durol stehen in grundsätzlichem Widerspruch zu unseren allgemeinen Erkenntnissen über den Mechanismus elektrophiler Substitutionen und die Beeinflussung der Reaktivität von Benzolderivaten durch Substituenten: Danach sollte eine Nitrogruppe die weitere elektrophile Substitution des Benzolrings um den Faktor  $> 10^4$  verringern. Anderer-

<sup>1)</sup> Gastprofessor ETH 1968–69. Ständige Adresse: Chemistry Department, University of Missouri, Rolla (Mo.).

seits schien es uns von Interesse, die von OLAH [8] entwickelten Nitriermethoden mit Nitroniumsalzen in organischen aprotischen polaren Lösungsmitteln bei Durol anzuwenden, um auf diesem Wege zu einer präparativen Methode zur Darstellung von Mononitrodurol zu kommen. Schliesslich war eine solche Untersuchung für uns aus mechanistischen Gründen im Zusammenhang mit unseren früheren Arbeiten über die Nitrierung von Pentamethylbenzol von Bedeutung [9].

## 2. Nitrierung von Durol mit Nitronium-phosphorhexafluorid in Nitromethan

2.1. *Nitrierung im Rührkolben.* Da unsere Untersuchung der Nitrierung von Pentamethylbenzol [9] ergeben hatte, dass Tetramethylsulfon (Sulfolan) sehr hygroskopisch ist und deshalb zu unsicheren Resultaten führt, verwendeten wir Nitromethan als Lösungsmittel: Lösungen der beiden Komponenten wurden gemischt und die Reaktion nach der in Tabelle 1 angegebenen Zeit mit Wasser abgestoppt. Nach Zugabe einer kleinen Menge Naphtalin als gas-chromatographischer Standard wurde das Produktengemisch gas-chromatographisch analysiert.

Die Reaktion ist sehr rasch; trotzdem sie in homogener Phase erfolgt und die Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden, entsteht acht- bis zehnmal mehr Dinitro- als Mononitrodurol (Tabelle 1).

Tabelle 1. *Nitrierversuche in Nitromethan im Rührkolben bei 30° ± 1°*

Versuch	Eduktkonzentrationen Mol/l		Reaktions- zeit Min.	Produkte (Mol-%) <sup>a)</sup>			
	Durol	NO <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>		Durol	MND	DND	Neben- produkte
1 a	0,034	0,034	45	41,9	5,9	40,9	11,3
1 b	0,034	0,034	180	36,2	6,7	42,1	15,0
2 a	0,031	0,031	4	50,3	4,8	44,9	–
2 b	0,031	0,031	110	42,5	4,9	43,8	8,8
3	0,190	0,190	2	48,7	4,8	46,5	–

<sup>a)</sup> MND, DND = Mono- bzw. Dinitrodurol. Die Molprozent der Nebenprodukte wurden auf der Basis der Nitroverbindungen, des regenerierten Durols und des Standards (Naphtalin) berechnet.

In Tetramethylsulfon als Lösungsmittel entstehen unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 1 der Tabelle 1 ca. 50% Nebenprodukte, was den Erfahrungen bei der Nitrierung von Pentamethylbenzol [9] entspricht.

2.2. *Nitrierung in rasch mischenden Fließsystemen.* Bei Verwendung einer Mischapparatur nach GORDON & WAHL [10] verändert sich das Verhältnis der Reaktionsprodukte Dinitrodurol (DND):Mononitrodurol (MND) zugunsten der Mononitroverbindung im Vergleich zu Versuchen, die in einem normalen Rührgefäß durchgeführt wurden (Figur 1). Ausserdem ergibt sich, dass das Verhältnis DND:MND von der Eduktkonzentration abhängig ist: Dieses Verhältnis nähert sich dem Wert 0 bei zunehmender Verdünnung (Figur 1).

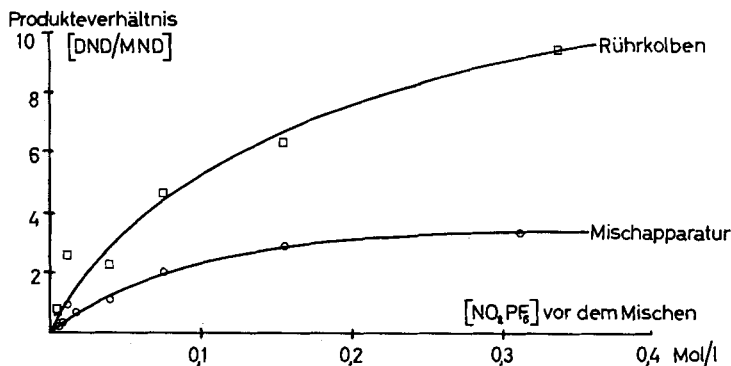


Fig. 1. Produkteverhältnis Dinitrodurol: Mononitrodurol bei der Nitrierung von Durol mit Nitroniumphosphorhexafluorid in Nitromethan

Diese Versuche beweisen experimentell die Richtigkeit der Vermutung von FUSON [7]: Da Nitroniumsalze sehr reaktive elektrophile Reagenzien sind, erfolgt unter konventionellen Mischbedingungen die Reaktion sofort an der Grenzfläche mit der Nitroniumsalzlösung. Das Produkteverhältnis wird deshalb durch Transportphänomene bestimmt. Ausserdem ist es ausgeschlossen, unter gewöhnlichen Reaktionsbedingungen aus Konkurrenz-Reaktionsversuchen Schlüsse über relative Geschwindigkeitskonstanten zu ziehen<sup>2)</sup>.

3. Einfluss von Wasser auf die Durol-Nitrierung mit Nitronium-phosphorhexafluorid in Nitromethan und Acetonitril. Es zeigte sich, dass Durol mit einem Äquivalent eines Nitroniumsalzes in Nitromethan Mononitrodurol in guter Ausbeute und Dinitrodurol in minimalen Mengen ergibt, wenn vor der Reaktion 2 Äquivalente Wasser zugegeben werden (Tabelle 2).

Tabelle 2. Nitrierungen von Durol in Gegenwart von 2 Äquivalenten Wasser in organischen Lösungsmitteln

Versuch	Lösungsmittel	Eduktkonzentrationen Mol/l			Temperatur °C	Reaktionszeit Min.	Produkte (Mol-%)			
		Durol	NO <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> -PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	H <sub>2</sub> O			Durol	MND	DND	Nebenprodukte
4	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,0053	0,0053	0,0106	20,0 ± 0,5	18	11,4	78,9	–	9,7
5	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,039	0,039	0,070	30 ± 1	11	10,6	81,0	2,0	6,4
6	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,248	0,248	0,480	30 ± 1	10	7,1	68,9	2,0	22,0
7	CH <sub>3</sub> CN	0,020	0,020	0,040	20,0 ± 0,5	42	8,4	78,0	–	13,7

Das Wasser wurde vor der Reaktion der Lösung des Nitroniumsalzes im entsprechenden Lösungsmittel zugegeben. Dabei wird das Gleichgewicht (1) sicher nach rechts verschoben. Ob unter unseren Bedingungen dieses Gleichgewicht praktisch vollständig auf der rechten Seite liegt, also das Nitronium-Ion nur noch in unmessbar kleiner

<sup>2)</sup> Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die Interpretation von Konkurrenzversuchen mit Nitroniumsalz-Nitrierungen von TOLGYESI [11].

Konzentration vorliegt und die Salpetersäuremolekel als schwächer elektrophiles (und deshalb selektiveres) Nitrieremittel wirkt, möchten wir jedoch vorläufig aus den folgenden beiden Gründen offen lassen:



1. Die im Abschnitt 4.1. beschriebenen Versuche mit Mischsäure ergeben unter Bedingungen, bei denen vermutlich noch Nitronium-Ionen vorhanden sind, ebenfalls MND und kein DND. Wir möchten deshalb die Frage, ob unter den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen das Nitronium-Ion, die Salpetersäuremolekel oder ein drittes elektrophiles Reagens die Durolmolekel angreift, noch nicht beantworten.

2. In der Figur 2 ist die zeitliche Abhängigkeit des Verschwindens von Durol und der Bildung von MND und der Nebenprodukte dargestellt. Es ergibt sich daraus, dass die Reaktion keinen einfachen kinetischen Gesetzen folgt. Die S-förmigen Konzentrationskurven von Durol und MND wären formal mit einer autokatalysierten Reaktion vereinbar. Eine ähnliche Beobachtung haben SCHOFIELD *et al.* [12] bei der Nitrierung von Anthracen in 7,5-proz. wässrigem Sulfolan gemacht.

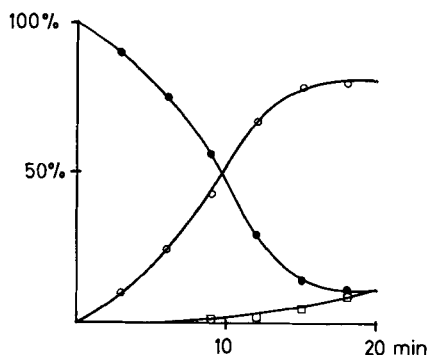


Fig. 2. Gas-chromatographische Analyse der Durol-Nitrierung Versuch Nr. 4 (Tabelle 2)

● Durol; ○ MND; □ Nebenprodukte

Bei der Nitrierung von Durol mit Nitroniumsalz-Wasser-Mischungen in *Acetonitril* (Tabelle 2, Versuch 7) wird die Lösung rasch dunkelbraun; die Farbe verschwindet allmählich mit der Zeit. Aus den UV.-Spektren ergibt sich, dass vorübergehend eine

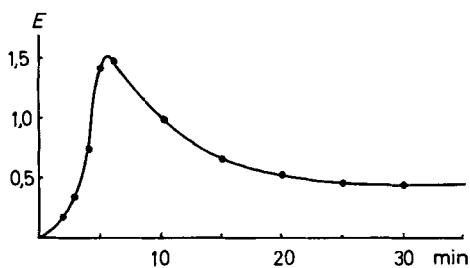


Fig. 3. Zeitabhängigkeit der Absorptionsbande bei 340 nm im System Durol:  $\text{NO}_2\text{PF}_6:2\text{H}_2\text{O}$  in *Acetonitril*

Absorptionsbande mit einem Maximum bei 340 nm auftritt. In der Figur 3 ist die Extinktion bei dieser Wellenlänge als Funktion der Zeit dargestellt.

Da wir vermuten, dass diese Absorptionsbande einem Zwischenprodukt der Durolnitrierung zuzuordnen ist und ihr Verschwinden durch Wasser katalysiert wird, prüften wir das Verhalten von 3,6-Dideuterdurol und schwerem Wasser unter gleichen Bedingungen. Die Veränderung der Extinktion bei 340 nm verlief bei diesem Versuch jedoch gleich wie bei dem normalen Ansatz. Es ist deshalb nicht sehr wahrscheinlich, dass die Wassermolekel als Protonakzeptor im geschwindigkeitslimitierenden Schritt für den zu substituierenden aromatischen Wasserstoff dient.

Um das vorwiegende Auftreten von DND neben sehr wenig MND in den früheren Untersuchungen [1–7] zu deuten, haben wir die Möglichkeit der Bildung eines besonderen Additionsproduktes in Betracht gezogen, aus dem DND direkt und nicht über MND als Zwischenstufe entsteht. Gegen eine solche Erklärung, die zum erstenmal von WILLSTÄTTER & KUBLI [4] diskutiert wurde, sprechen folgende Versuche, die wir ergänzend durchführten:

1. Aus Konkurrenznitrierungen in der Mischapparatur nach GORDEN & WAHL [10] von Mesitylen mit Durol bzw. mit MND ergibt sich, dass die Reaktionsfähigkeit von Durol und von MND praktisch gleich gross ist, sofern man die Reaktivität des Durols

Tabelle 3. Konkurrenznitrierungen von Mesitylen, Durol, MND und Pentamethylbenzol in Nitromethan

Ver-such	Molares Verhältnis der Edukte <sup>a)</sup>	Ausgangs-konzentration von NO <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> Mol/l	Tempe-ratur °C	Reak-tions-zeit s	Molare Verhältnisse <sup>a)</sup>		
					Produkte	Mit Nitro-niumsalz umgesetzte Edukte	Dinitro-: Monopro-dukte
M 1	Mesitylen 11,4 Durol 10,4 NO <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> 1	0,0319	20°	0,54	Mesitylen 1	Mesitylen	DNM
					MNM 0,0325	Durol	MNM
					DNM 0,0028	1	= 0,086
					Durol 0,9719	= 0,950	DND
					MND 0,0258		MND
					DND 0,0052		= 0,202
M 2	Mesitylen 13,6 MND 13,7 NO <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> 1	0,0288	20°	0,54	Mesitylen 1	Mesitylen	DNM
					MNM 0,0379	MND	MNM
					DNM 0,0034	1	= 0,090
					MND 1,0507	= 0,470	
					DND 0,0210		
M 3	Mesitylen 10,7 PMB 10,0 HMB 0,6 NO <sub>2</sub> PF <sub>6</sub> 1	0,0351	20°	0,54	Mesitylen 1	Mesitylen	DNM
					MNM 0,0365	PMB	MNM
					DNM 0,0041	1	= 0,112
					PMB 0,980	= 0,754	
					NO <sub>2</sub> PMB 0,0337		
					HMB 0,0616		

<sup>a)</sup> PMB = Pentamethylbenzol; HMB = Hexamethylbenzol (Verunreinigung in PMB); MNM und DNM = Mono- und Dinitromesitylen. Beispiel für Berechnung der Verhältnisse in der 7. Kolonne (Versuch M 1): Mesitylen/Durol = (325 + 56)/(258 + 104) = 1/0,950.

wegen des Vorhandenseins von 2 äquivalenten reaktionsfähigen Stellen statistisch korrigiert (Tabelle 3). Daraus folgt, dass, sofern nicht eine sehr gute Mischung der Reaktionskomponenten gewährleistet ist, das Nitrierreagens in seiner unmittelbaren Umgebung nach der ersten Nitrierung (Bildung von MND) erneut reagieren wird, und deshalb dieselbe Molekel zum zweitenmal angreift mit einer Geschwindigkeit, die nicht wesentlich kleiner ist als diejenige mit Durol<sup>3)</sup>. In anderen Worten ist zu vermuten, dass der Angriff des Nitrierreagens auf Durol und MND kollisionskontrolliert (encounter-controlled) ist.

2. Aus Leitfähigkeitsmessungen von Nitroniumsalzen in Nitromethan ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte von Triplett- oder Quadruplett-Ionen unter den Konzentrationsbedingungen, die wir bei unseren Nitrierversuchen anwendeten: In den Fig. 4 und 5 ist die spezifische bzw. molare Leitfähigkeit von Nitronium-phosphorhexafluorid in

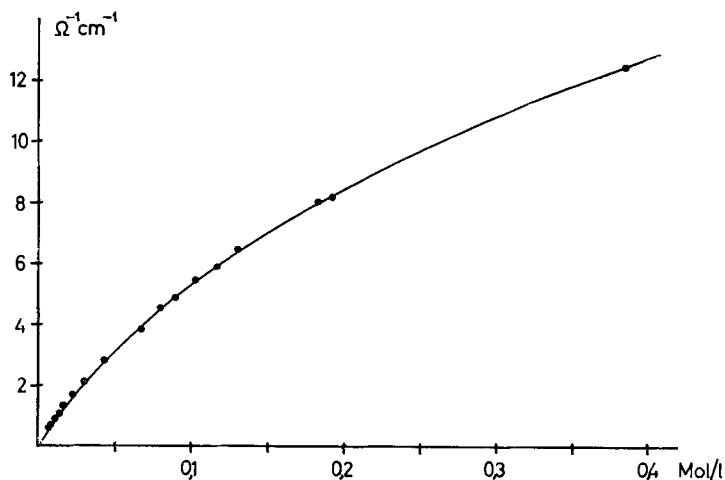


Fig. 4. Spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von  $\text{NO}_2\text{PF}_6$  in Nitromethan bei  $25^\circ$

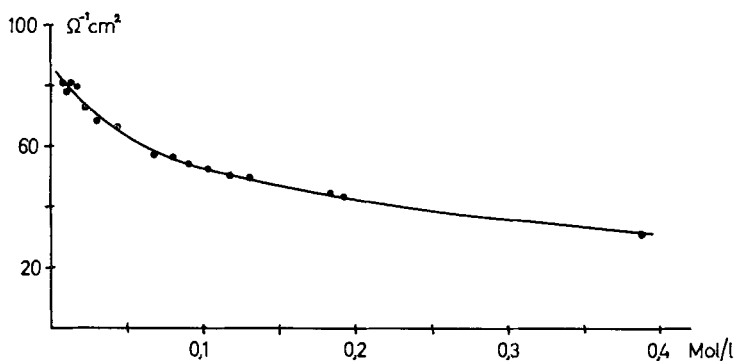


Fig. 5. Molare Leitfähigkeit von Lösungen von  $\text{NO}_2\text{PF}_6$  in Nitromethan bei  $25^\circ$

<sup>3)</sup> Dass die Nitrogruppe in MND keine stark desaktivierende Wirkung gegenüber einer Zweitnitrierung hat, ist insofern nicht überraschend, da die Koplanarität der 1. Nitrogruppe durch die benachbarten Methylgruppen stark gehindert ist.

Nitromethan für steigende Konzentrationen angegeben. Liessen sich solche Assoziate, die zwei Nitronium-Ionen pro Assoziat enthalten, nachweisen, so wäre die Vermutung naheliegend, dass in einem besonderen Komplex aus einem solchen Aggregat mit einer Durolmolekel direkt DND entstehen könnte.

Wir hoffen, über diesen Komplex und den Mechanismus der Nitrierung von Durol und anderen Alkylbenzolen später eingehender berichten zu können.

#### 4. Nitrierung von Durol mit Mischsäure in organischen Lösungsmitteln

4.1. *Mononitrierung von Durol.* Da SMITH *et al.* [6], sowie G. & M. P. ILLUMINATI [5] ihre Nitrierungen mit in Schwefelsäure-Chloroform-Mischungen gelöster Salpetersäure in heterogener Phase durchführten, benützten wir Nitromethan und Acetonitril als Lösungsmittel, da man dann auch mit Mischsäure homogene Systeme erhält. Die

Tabelle 4. *Durol-Nitrierungen mit Mischsäure in organischen Lösungsmitteln*

Ver-such	Lösungs-mittel	Eduktkonzentrationen (Mol/l)			Temperatur °C	Reak-tions-zeit Min.	Produkte (Mol-%) <sup>a)</sup>			
		Durol	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Durol	MND	HDM	ü-brige
8	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,011	0,011	0,022	1,0 ± 0,5	120	15,5	45,2	12,0	27,3
9	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,054	0,054	0,108	1,0 ± 0,5	150	8,7	60,7	6,8	23,8
10	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,104	0,106	0,212	1,0 ± 0,5	130	3,0	83,6	5,6	7,8
11	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,109	0,109	0,327	1,0 ± 0,5	60	4,2	45,0	4,9	45,9
12	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,100	0,100	0,200	25,0 ± 0,5	10	–	76,2	–	23,8
13	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,200	0,200	0,200	35 ± 2	10	–	51,9	–	48,1
14	CH <sub>3</sub> CN	0,020	0,020	0,040	25,0 ± 0,5	62	56,9	4,2	–	38,9
15	CH <sub>3</sub> CN	0,100	0,100	0,200	25,0 ± 0,5	60	20,0	6,3	–	73,7
16	CH <sub>3</sub> CN	0,200	0,200	0,400	25,0 ± 0,5	60	2,8	7,6	–	89,6

a) HDM = 2,3,5,6,2',4',5'-Heptamethyl-diphenylmethan. Übrige Produkte: Bei den Versuchen 14–16 (in CH<sub>3</sub>CN) vorwiegend N-Acetyl-2,4,5-trimethylbenzylamin und etwas O-Acetyl-2,4,5-trimethylbenzylalkohol (vgl. Abschnitt 4.2). Zur Zeitabhängigkeit der Produkte bei den Versuchen 8–10 vgl. Fig. 6–8.

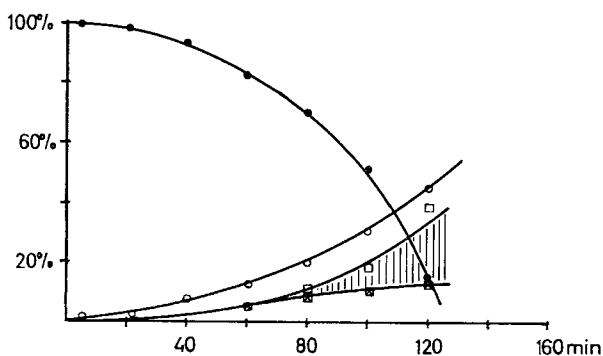


Fig. 6. *Nitrierung von Durol mit Mischsäure in Nitromethan bei 1,0° ± 0,5°*

Durol:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:1:2

Durolkonzentration [D]<sub>0</sub> = 0,011 mol/l

● Durol; ○ MND; □ Summe der Nebenprodukte (schraffiert = unbekannte Nebenprodukte);  
 [⊗] Heptamethyl-diphenylmethan

Reaktionsprodukte wurden in gleicher Weise wie oben gas-chromatographisch identifiziert (Tabelle 4). Man erkennt, dass unter diesen Bedingungen MND in zum Teil hohen Ausbeuten entsteht. DND konnte in keinem Versuch nachgewiesen werden. Hingegen entstehen 2,3,5,6,2',4',5'-Heptamethyl-diphenylmethan und vor allem Seitenkettenreaktionsprodukte in erheblicher Menge. Wir gehen darauf im Abschnitt 4.2. ein.

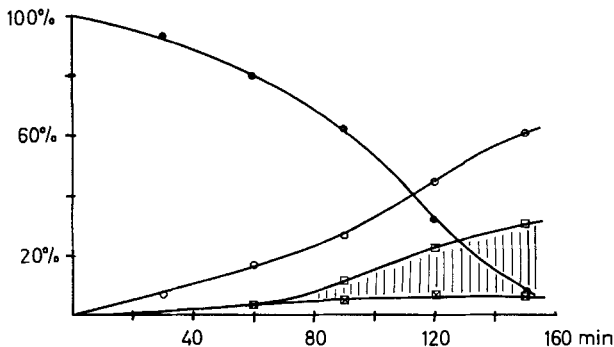


Fig. 7. Analoge Nitrierung wie Figur 6, jedoch bei einer Durolkonzentration  $[D]_0 = 0,054$  mol/l.

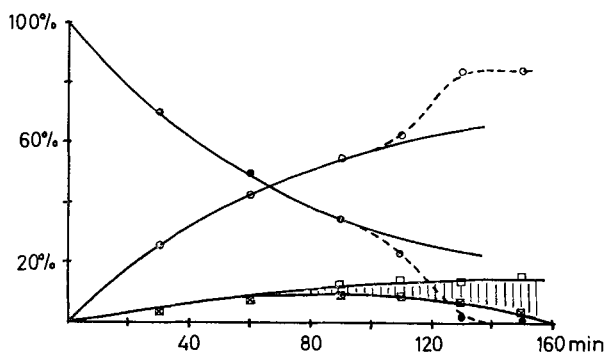


Fig. 8. Analoge Nitrierung wie Figur 6, jedoch bei einer Durolkonzentration  $[D]_0 = 0,104$  mol/l.

In den Figuren 6–8 ist die Veränderung der Konzentration von Edukt und Produkten dieser Mischsäurenitrierungen bei verschiedenen Eduktkonzentrationen und bei konstantem Verhältnis Durol: $\text{HNO}_3$ : $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1:2$  als Funktion der Reaktionszeit dargestellt. Man sieht deutlich, dass die bereits erwähnte S-förmige Zeitabhängigkeit sich hier bei zunehmenden Konzentrationen der Edukte verliert.

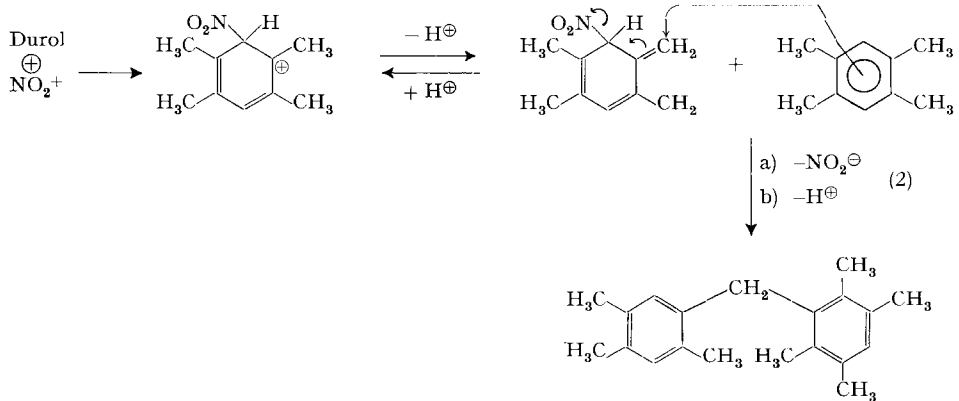
Man erkennt aus den Resultaten der Tabelle 4, dass in Nitromethan MND das Hauptprodukt ist, dass kein DND gefunden werden konnte, dass aber wesentlich mehr Nebenprodukte entstehen als bei der Verwendung von Nitroniumsalzen mit Wasser in Nitromethan. In Acetonitril nimmt die Menge dieser Nebenprodukte stark zu; es können nur noch wenige Prozent MND, aber wiederum kein DND nachgewiesen werden.

Obschon durch die klassischen Untersuchungen von INGOLD [13] die Existenz des Nitronium-Ions in Lösungen von Salpetersäure in Nitromethan sichergestellt ist, möchten wir die Frage, ob unter unseren Bedingungen (System  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) ebenfalls das Nitronium-Ion als elektrophile Partikel wirkt, offen lassen.



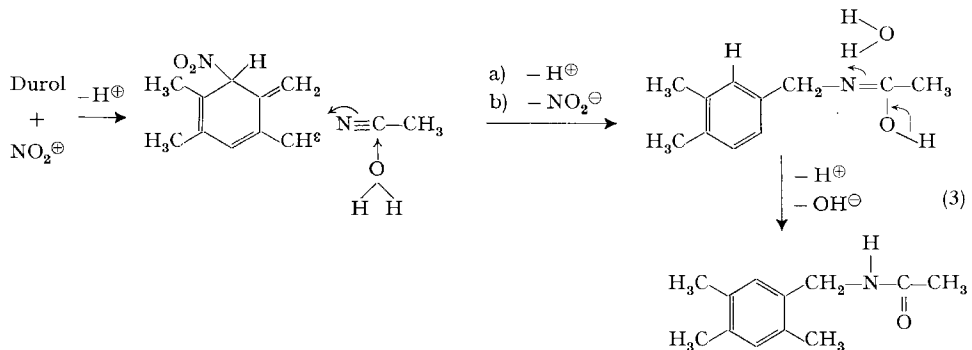
4.2. *Bildung von Nebenprodukten.* Bereits SERVIS & FIELDS [14] fanden, dass bei der Nitrierung von Toluol mit Salpetersäure Methyldiphenylmethan als Nebenprodukt entsteht. Als entscheidenden Reaktionsschritt nahmen sie dabei eine Hydridionenübertragung von Toluol auf das Nitronium-Ion unter Bildung von salpetriger Säure an. Das dabei entstehende Benzylkation würde in einer zweiten reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Stufe Toluol elektrophil substituieren.

Das von uns bei der Durolnitrierung gefundene 2,3,5,6,2',4',5'-Heptamethyl-diphenylmethan entspricht der von SERVIS & FIELDS gefundenen Reaktion. Als weitere reaktionsmechanistische Möglichkeit möchten wir folgenden Ablauf (2) aus dem primär entstandenen  $\sigma$ -Komplex einer Kernnitrierung in Betracht ziehen. Obschon wir keine experimentellen Beweise dafür haben, scheint er uns wahrscheinlicher, da darin keine Hydridübertragung vorkommt.



Bei der Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel läuft die Reaktion mit dem Lösungsmittel der Diphenylmethan-Bildung nach (2) den Rang ab. Darauf ist die Bildung von N-Acetyl-2,4,5-trimethyl-benzylamin zurückzuführen. Da Acetonitril unter den Bedingungen der Nitrierung mit Mischsäure zu einem gewissen Grade zu Essigsäure hydrolysiert wird, entsteht auch etwas O-Acetyl-2,4,5-trimethyl-benzylalkohol.

Die Bildung dieser beiden Produkte lässt sich sowohl nach dem von SERVIS & FIELDS [14] vorgeschlagenen Mechanismus über das Benzylkation wie auch analog



zum Mechanismus (2) aus dem  $\sigma$ -Komplex der Nitrierung von Durol gemäss (3) verstehen.

5. *Nitrierung von Durol mit Salpetersäure in organischen Lösungsmitteln.* Unsere Versuche in Nitromethan stehen im Gegensatz zu einer kürzlichen Patentveröffentlichung [15], wonach Durol mit Salpetersäure in Acetonitril oder Nitromethan mit guten Ausbeuten mononitriert werden kann.

Wir haben das in diesem Patent beschriebene Verfahren zu reproduzieren versucht, und die Produkte wie oben beschrieben gas-chromatographisch aufgearbeitet. Aus Tabelle 5 geht hervor, dass tatsächlich kein DND gebildet wurde, dass die Ausbeute an MND jedoch ausserordentlich klein ist. In Analogie zu unseren Versuchen von Tabelle 4 scheint auch unter diesen Bedingungen Nitromethan ein etwas besseres Lösungsmittel als Acetonitril für die Mononitrierung von Durol zu sein.

Tabelle 5. *Durolnitrierung mit Salpetersäure in organischen Lösungsmitteln nach WRIGHT [15]*

Versuch	Lösungsmittel	Eduktkonzentrationen (Mol/l)		Reaktionszeit Min.	Produkte (Mol-%)		
		Durol	HNO <sub>3</sub>		Durol	MND	Nebenprodukte
17	CH <sub>3</sub> CN	0,667	0,724	30	38,6	4,1	57,3
18	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0,667	0,724	30	11,2	12,1	76,7

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN SCHULRAT und der University of Missouri in Rolla (Mo.), sowie den Firmen CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, J. R. GEIGY AG und SANDOZ AG in Basel, die S. E. HANNA die Mitwirkung an dieser Arbeit ermöglichten, sowie der Firma DAINIPPON INK, INC., Tokio, und den drei bereits genannten Basler Firmen, welche den Aufenthalt von T. SAITO an der ETH finanziell unterstützten.

### Experimenteller Teil

1. *Ausgangsprodukte.* Durol wurde aus dem Handelsprodukt durch Umkristallisieren gereinigt: Smp. 79–80°, Reinheit (gas-chromatographisch) 99,8%.

Nitromethan und Acetonitril wurden über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> destilliert (Sdp. 100,5–101,0° bzw. 80,5–81,0°). NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>: Das Handelsprodukt der OZARK-MAHONING Co., Oklahoma, wurde unter Vakuum in Gegenwart von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. HNO<sub>3</sub>: Rauchende Salpetersäure 100% ( $d = 1,52$ ) zur Analyse (MERCK). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: «Schwefelsäure zur Stickstoff-Bestimmung 98% ( $d = 1,84$ )» (MERCK).

2. *Nitrierung von Durol mit NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> in Nitromethan.* – 2.1. *Nitrierung im Rührkolben (Versuch 1):* Zu einer Lösung von 0,3422 g Durol in 50 ml Nitromethan wurde eine Lösung von 0,4865 g NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> in 25 ml Nitromethan unter Rühren zugegeben. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines thermostatierten Wasserbades auf 30° ± 1° gehalten. Das Rührgefäss befand sich in einem Handschuhkasten unter Feuchtigkeitsausschluss. Nach 45 Min. wurden 5 ml der Reaktionslösung herauspipettiert und mit ca. 5 ml Wasser versetzt. 0,0152 g Naphtalin wurden der mit Wasser versetzten Lösung beifügt. Die organische Schicht wurde abgetrennt und über Molekularsieb getrocknet. Zur gas-chromatographischen Analyse diente ein VARIAN AEROGRAF 1520 B mit einer 5-proz. Silicone SE 52 (Phenyl)-Kolonnen bei 210°C. Die Bestimmung der Produkte erfolgte in üblicher Weise mit Vergleichsverbindungen. Das beigegebene Naphtalin diente als Standard.

2.2. *Nitrierungen im Mischsystem nach GORDON & WAHL [10].* Wir verwendeten die von GORDON & WAHL angegebene Apparatur: Gleiche Volumina der Lösungen von Durol bzw. NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> in Nitromethan wurden aus den Vorratsgefässen unter Stickstoffdruck in den zur Mischung dienenden Dreiweghahn gepresst und von dort in Wasser als Abstopppmedium gebracht. Zwischen dem Dreiweghahn und dem Wasser konnten über Kugelschliffe verschieden lange Kapillarrohre (Durch-

messer 0,5 mm) zur Erreichung der gewünschten Reaktionszeiten eingefügt werden. Bei einem Stickstoffdruck von 0,5 kp/cm<sup>2</sup> betrug die Fliessgeschwindigkeit 10 ml/10 s. Aufarbeitung und Analyse der Reaktionsgemische erfolgte in gleicher Weise wie oben angegeben. Resultate vgl. Tabelle 6 bzw. Figur 1.

Tabelle 6. *Durolnitrierung im Mischsystem nach GORDON & WAHL [10] und im Rührkolben*

Versuch		19	20	21	22	23	24	25	26	27
Eduktkonzentrationen <sup>a)</sup> (Mol/l)		0,0060	0,0066	0,0116	0,0182	0,0406	0,0769	0,1560	0,3119	0,3370
Misch- system nach [10]	[DND]/[MND] <sub>t</sub> Reaktionszeit (t), s	0,20 0,71	0,35 0,71	0,87 0,71	0,64 0,71	1,11 0,71	2,07 0,71	2,91 0,71	3,30 0,71	–
Rühr- kolben	[DND]/[MND] <sub>t</sub> Reaktionszeit (t), s	0,74 15	0,72 30	2,63 15	– –	2,26 30	4,68 90	6,35 15	–	9,4 240

<sup>a)</sup> [Durol]<sub>t=0</sub> = [NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>]<sub>t=0</sub>.

3. *Durolnitrierung mit NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> und Wasser in Nitromethan und Acetonitril.* Versuch 4 und 5: Zu einer Lösung von 0,0106 mol/l bzw. 0,078 mol/l Durol in 25 ml Nitromethan wurden unter Rühren Lösungen von 0,0106 mol/l NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> und 0,0212 mol/l H<sub>2</sub>O (Versuch 4) bzw. 0,078 mol/l NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> und 0,140 mol/l H<sub>2</sub>O in 25 ml Nitromethan mit einem Rührkolben unter Feuchtigkeitsschluss (Handschuhkasten) zugegeben. Die Aufarbeitung und Analyse erfolgte wie oben angegeben.

Die Versuche 6 und 7 wurden analog durchgeführt. Versuch 6 entspricht einer annähernd gesättigten Lösung. Da Acetonitril und Wasser unbeschränkt mischbar sind, wurde bei diesem Versuch nur ca. 1/5 des Volumens der organischen Lösung an Wasser zugegeben und das gesamte Gemisch gas-chromatographisch analysiert. Die UV.-Spektren (Versuch 7) wurden in einer 0,1-cm-Quarzelle in einem CARY 11 Spektrophotometer bei 20° aufgenommen.

4. *Nitrierungen mit Mischsäure.* Zu Lösungen der in Tabelle 4 angegebenen Menge Durol in 50 ml Nitromethan bzw. Acetonitril wurden 10 ml einer Lösung von Mischsäure der angegebenen Konzentration in den beiden entsprechenden Lösungsmitteln im Rührkolben gegeben, und in analoger Weise wie oben angegeben verarbeitet.

5. *Isolierung und Identifizierung der Nebenprodukte.* – 5.1. *Nitrierungen in Nitromethan.* Die Reaktionsgemische wurden auf einer neutralen Aluminiumoxidsäule mit Petroläther (Sdp. 60–90°) eluiert. Im Eluat treten zuerst Durol, dann 2,3,5,6,2',4',5'-Heptamethyl-diphenylmethan, dann MND und schliesslich DND auf. Andere Nebenprodukte konnten auch mit Äthanol und Chloroform nicht extrahiert werden.

Identifizierung von 2,3,5,6,2',4',5'-Heptamethyl-diphenylmethan: Smp. 144,6–145,2°. MG. = 266 (Massenspektrum). IR.-Spektrum (in Chloroform): Keine Nitrobande, sehr ähnlich den Spektren von Durol und Pentamethylbenzol. NMR.-Spektrum in CCl<sub>4</sub> (in Klammern integrierte Signale): Aromatische Protonen δ = 6,18 (1), 6,89 (2). Aliphatische Protonen: δ = 2,03 (9), 2,15 (3), 2,25 (6), 2,34 (3), 3,82 (2).

5.2. *Nitrierungen in Acetonitril.* Die Reaktionsprodukte wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie (PSC-Fertigplatten-Kieselgel F 254 MERCK, 20 × 20 cm, Schichtdicke 2 mm) getrennt. Als Eluiermittel diente ein Benzol/Chloroformgemisch 2:1 (Vol.). Die Fraktion mit dem höchsten R<sub>f</sub>-Wert bestand aus Durol und MND, die 2. Fraktion aus O-Acetyl-2,4,5-trimethylbenzylalkohol und die letzte Fraktion aus N-Acetyl-2,4,5-trimethylbenzylamin.

Identifizierung von O-Acetyl-2,4,5-trimethylbenzylalkohol: Smp. 87,0–88,0°; MG. = 192 (Massenspektrum). IR.-Spektrum (in KBr): Sehr starke Absorption bei 1735 cm<sup>-1</sup>. NMR.-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>, relative Intensitäten in Klammern): Aromatische Protonen δ = 6,03 (1), 7,02 (1); aliphatische Protonen δ = 2,19 (6), 2,34 (3), 2,87 (3), 4,93 (2).

*Identifizierung von N-Acetyl-2,4,5-trimethylbenzylamin*: Smp. 140–141°; MG. = 191 (Massenspektrum). IR.-Spektrum (in KBr): Starkes Signal bei 1650 cm<sup>-1</sup>. NMR.-Spektrum (in CDCl<sub>3</sub>): Aromatische Protonen  $\delta$  = 7,08 (2); Amid-Proton  $\delta$  = 5,85–6,20 (1); aliphatische Protonen  $\delta$  = 1,97 (3), 2,23 (9), 4,33 + 4,42 (Dublett, 2).

6. *Durol-Nitrierung mit Salpetersäure in organischen Lösungsmitteln nach [15]*. Versuch 17: Zu einer Lösung von 5,374 g Durol in 50 ml Acetonitril wurden bei 40° 1,80 ml HNO<sub>3</sub>-Lösung (100%,  $d$  = 1,52) in 8 ml Acetonitril unter Rühren zugegeben. Diese Lösung wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht und anschliessend auf 100 ml kaltes Wasser ausgetragen. Nach Zugabe von Naphtalin (analog wie bei den übrigen Versuchen) wurde das Gemisch mit Äther extrahiert und der Ätherauszug wie oben gas-chromatographisch analysiert.

In analoger Weise wurde der Versuch in Nitromethan (Versuch 18) durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wurde jedoch die organische Schicht abgetrennt, über Molekularsieb getrocknet und in bekannter Weise analysiert.

7. *Leitfähigkeitsmessungen*. Die Messungen erfolgten mit einem Konduktometer PHILIPS PR 9501 bei einer Messfrequenz von 80 c/s. Die Leitfähigkeitsänderung wird durch den Apparat als Spannungsänderung auf den Schreiber (HITACHI QD 53) übertragen. Als Messzellen wurden geschlossene Reagenzgläser mit Schliiff (10 ml) verwendet, in welche Messelktroden getaucht werden konnten. Letztere wiesen eine Zellkonstante von ca. 0,5 auf. Die Zellen wurden mit einem COLORA Thermostaten auf 25,0° ± 0,05° thermostatiert.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. FITTIG & P. JANNASCH, *Z. für Chemie* 1870, 162; J. W. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* 237, 1 (1886); J. C. CAIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 967 (1895); L. RÜGHEIMER & M. HANDEL, *ibid.* 29, 2171 (1896).
- [2] J. W. NEF, *Liebigs Ann. Chem.* 237, 7 (1886).
- [3] F. FRANCIS, *J. chem. Soc.* 89, 1 (1906), *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 3798 (1906).
- [4] R. WILLSTÄTTER & H. KUBLI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42, 4151 (1909).
- [5] G. & M. P. ILLUMINATI, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2159 (1953).
- [6] L. I. SMITH & F. J. DOBROVOLNY, *J. Amer. chem. Soc.* 48, 1420 (1926); L. I. SMITH, *Organic Syntheses* 10, 40 (1930).
- [7] R. C. FUSON, «*Reactions of Organic Compounds*», S. 33, John Wiley, New York 1962.
- [8] G. A. OLAH & S. J. KUHN, *Chemistry & Ind.* 1956, 98; G. A. OLAH, S. J. KUHN & S. FLOOD, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4564, 4571, 4581 (1961); G. A. OLAH & S. J. KUHN in «*FRIEDEL CRAFTS and Related Reactions*» (Herausg. G. A. OLAH), Band III, S. 1393, Interscience, New York 1964.
- [9] P. KREIENBÜHL & H. ZOLLINGER, *Tetrahedron Letters* 22, 1739 (1965); P. KREIENBÜHL, *Diss. ETH Zürich* 1966.
- [10] B. M. GORDON & A. C. WAHL, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 273 (1958).
- [11] W. S. TOLGYESI, *Canad. J. Chemistry* 43, 343 (1965).
- [12] J. G. HOGGETT, R. B. MOODIE & K. SCHOFIELD, *J. chem. Soc. [B]* 1969, 8.
- [13] G. A. BENFORD & C. K. INGOLD, *J. chem. Soc.* 1938, 929; E. D. HUGHES, C. K. INGOLD & R. I. REED, *ibid.* 1950, 2400; E. D. HUGHES, C. K. INGOLD & R. B. PEARSON, *ibid.* 1958, 4357.
- [14] C. SERVIS & E. K. FIELDS, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4685 (1960).
- [15] O. L. WRIGHT, USP 3221062 (Priorität 1965, veröffentlicht 1969).