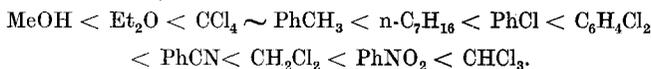


Über die Kinetik der NOCl-Addition an Olefine

Von TATJANA BEIER, HERMANN G. HAUTHAL und WILHELM PRITZKOW

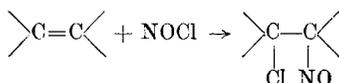
Inhaltsübersicht

Die Addition von Nitrosylchlorid an 30 Olefine wurde in Chloroform als Lösungsmittel bei 0° kinetisch verfolgt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in erster Linie durch elektronische Effekte beeinflusst; bei stark verzweigten Olefinen läßt sich auch eine sterische Hinderung nachweisen. Die Aktivierungsparameter wurden für die NOCl-Addition an Styrol und an Cyclohexen bestimmt: die Aktivierungsenthalpien lagen mit 8,1 bzw. 9,3 kcal/Mol sehr niedrig, die Aktivierungsentropien betragen $-43,0$ bzw. $-36,9$ cal/Mol · grad. Bei Variation des Lösungsmittels ändern sich die Geschwindigkeiten der NOCl-Addition an Styrol und an Cyclohexen stark, und zwar steigen sie in der Reihenfolge



Durch LEWIS-Säuren läßt sich die Reaktion nicht beschleunigen.

TILDEN beobachtete 1877, daß sich Nitrosylchlorid an Olefine addiert¹⁾. Die Reaktion



verläuft nur bei niederen Temperaturen einheitlich und dürfte, da die MARKOWNIKOW-Regel erfüllt ist (das $\text{NO}^{(+)}$ -Kation vertritt hier die Stelle des Protons), als elektrophile Addition zu klassifizieren sein²⁾.

Die bei der Reaktion häufig gebildeten kristallinen Produkte sind dimer³⁾. Man muß ihnen in Analogie zu anderen Bisnitrosoverbindungen⁴⁾ die Struktur II zuordnen; doch stehen sie in der Schmelze und in Lösung mit den ent-

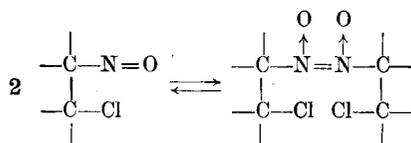
¹⁾ W. A. TILDEN u. W. A. SHENSTONE, J. chem. Soc. (London) 1877, I, 554.

²⁾ C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Ithaca, N. Y. 1953.

³⁾ J. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3727 (1902); s. auch O. Wallach, Terpene und Campher, Leipzig 1914.

⁴⁾ W. LÜTTKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 302, 976 (1957); 63, 614 (1959); B. G. GOWENLOCK u. W. LÜTTKE, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 321 (1958).

sprechenden Monomeren I im Gleichgewicht:



Zweifellos bilden sich bei der Reaktion zwischen NOCl und Olefinen zunächst die monomeren Chlornitrosoverbindungen I, die sich dann zu den Bichlornitrosoverbindungen II dimerisieren.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Reaktionsmöglichkeiten von Nitrosochloriden einfacher Olefine stellten wir fest, daß die Additions-geschwindigkeit von NOCl an Olefine sehr stark von der Struktur des Olefins und von der Art des angewandten Lösungsmittels abhängt. Wir haben daraufhin den Ablauf der Reaktion durch acidimetrische Titration des Nitrosylchlorids kinetisch verfolgt. Um Störungen durch eine Reaktion des Nitrosylchlorids mit der schon gebildeten Chlornitrosoverbindung⁵⁾ auszuschließen, wurde stets mit einem Olefin-Überschuß gearbeitet. Die Reaktion verlief nach einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung:

$$\text{RG} = k_2 [\text{Olefin}] [\text{NOCl}].$$

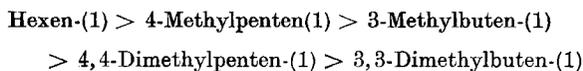
Die Geschwindigkeitskonstanten, die sich bei graphischer Auswertung der Analysendaten ergaben, waren bei Variation der Anfangskonzentration an Olefin zwischen 0,20 und 0,40 Mol/l und bei Variation des Molverhältnisses NOCl:Olefin zwischen 1:4 und 3:4 befriedigend reproduzierbar (Abweichungen vom Mittelwert höchstens 10%). Die Ergebnisse, die mit verschiedenen Olefinen unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel bei 0° erhalten wurden, sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt bei Alkylsubstitution an der Doppelbindung in der Reihe



wofür wohl der +I-Effekt von Alkylgruppen verantwortlich ist. Einführung von -I-Substituenten verringert die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark. So reagiert Methallylchlorid von allen in Tab. 1 aufgeführten Olefinen am langsamsten, und bei der Umsetzung von NOCl mit Allylchlorid konnte nach mehreren Tagen kein Umsatz festgestellt werden.

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in den Reihen



⁵⁾ K. A. OGLOBLIN u. Mitarb., J. allg. Chem. (russ.) **28**, 3245 (1958); **29**, 2006 (1959).

und

2-Methylbuten-(1) > 2,3-Dimethylbuten-(1)

deutet auf einen Einfluß sterischer Abschirmeffekte.

Die NOCl-Addition an Olefine wird also, ebenso wie die Br₂-Addition⁶⁾, die Oxydation durch Persäuren⁷⁾ und die Anlagerung von Trifluoressigsäure⁸⁾ in erster Linie durch elektronische und nur untergeordnet durch sterische Effekte beeinflusst (s. Tab. 2). Neuere Arbeiten zeigen, daß das nicht allgemein für elektrophile Additionen an Olefine gilt: für die Anlagerungsgeschwindigkeiten von Disiamylboran⁹⁾ und von Quecksilberacetat¹⁰⁾ sind ähnlich wie für die π -Komplexbildung mit Silbernitrat¹¹⁾ hauptsächlich sterische Effekte bedeutsam.

In zwei Fällen wurde die NOCl-Addition an cis/trans-Isomerenpaare untersucht. Die Ergebnisse sind zusammen mit

⁶⁾ P. B. D. DE LA MARE, Quart. Rev. (chem. Soc. London) **3**, 126 (1949); Annu. Rep. Progr. Chem. **47**, 126 (1950); P. W. ROBERTSON u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **1952**, 1014.

⁷⁾ D. SWERN, Chem. Reviews **45**, 1 (1949).

⁸⁾ P. E. PETERSON u. G. ALLEN, J. org. Chemistry **27**, 1505, 2290 (1962); J. Amer. chem. Soc. **85**, 3608 (1963).

⁹⁾ H. C. BROWN u. A. W. MOERIKOFER, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3417 (1961); **85**, 2063 (1963).

¹⁰⁾ C. E. DÖRING u. H. G. HAUTHAL, J. prakt. Chem. [4] **22**, 59 (1963).

¹¹⁾ S. WINSTEIN u. H. J. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. **60**, 836 (1938); H. J. LUCAS u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. **65**, 227 (1943); **74**, 1333 (1952); **78**, 1665 (1956); **79**, 1306 (1957). M. A. MUHS u. F. T. WEISS, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4697 (1962).

Tabelle 1
Kinetik der NOCl-Addition an Olefine bei
0° in Chloroform

Olefin	$k_2 \cdot 10^4$ (1 Mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Methallylchlorid	0,29
3,3-Dimethylbuten-(1)	0,32
4,4-Dimethylpenten-(1)	0,52
cis-Stilben	0,64
3-Methylbuten-(1)	0,69
3-Methylpenten-(1)	1,0
4-Methylpenten-(1)	1,2
Buten-(1)	1,5
Hexen-(1)	1,6
Octen-(1)	1,8
Dodecen-(1)	1,8
trans-Stilben	2,9
Styrol	6,5
1,1-Diphenyläthylen	9,8
α -Methylstyrol	17
2,3-Dimethylbuten-(1)	20
2-Methylpenten-(1)	23
β -Methylstyrol*)	26
Cyclohexen	29
Isobuten	30
2-Methylbuten-(1)	33
Buten-(2)*)	52
Hexen-(3)*)	66
cis-Penten-(2)	77
trans-Penten-(2)	108
Cyclohepten	135
Cyclopenten	> 1000
2-Methylbuten-(2)	> 1000
2,3-Dimethylbuten-(2)	> 1000
Norboren	> 1000

*) Isomerenzusammensetzung s. Tab. 7.

Tabelle 2
Relative Geschwindigkeiten von elektrophilen Olefin-Additionen

Olefin	Relative Reaktionsgeschwindigkeiten mit			
	NOCl	Br ₂ (6)	CH ₃ COOOH (7)	CF ₃ COOH (8)
CH ₂ =CH ₂	—	0,08	0,038	—
Me—CH=CH ₂	—	—	0,84	—
Et—CH=CH ₂	0,94	—	—	—
n-Pr—CH=CH ₂	—	—	0,81	—
n-Bu—CH=CH ₂	1	1	1	1
i-Bu—CH=CH ₂	0,75	—	—	—
t-Bu—CH=CH ₂	0,20	0,67	—	—
neo-C ₅ H ₁₁ —CH=CH ₂	0,32	0,1	—	0,36
n-C ₆ H ₁₃ —CH=CH ₂	1,12	—	1,00	1,2
n-C ₁₀ H ₂₁ —CH=CH ₂	1,12	—	—	—
Ph—CH=CH ₂	3,50	6,7	2,20	—
Me C=CH ₂	18,1	—	18,4	—
Me C=CH ₂	20,5	29	220	—
Et C=CH ₂	18,1	—	—	—
Me C=CH ₂	12,5	—	—	—
i-Pr C=CH ₂	10,4	29	—	—
Ph C=CH ₂	6,1	—	9,6	—
Me—CH=CH—Me	32,5	—	18,6	—
Et—CH=CH—Me	64	—	18,8	—
Et—CH=CH—Et	41	—	26,0	1,1*)
Cyclopenten	> 600	38	38,0	2,6
Cyclohexen	18,2	29	25,8	2,2
Cyclohepten	84	—	35,0	8,1
Ph—CH=CH—Me	10,4	—	9,2	—
Ph—CH=CH—Ph (trans)	1,8	0,01	1,2	—

*) trans-Hexen-(3) 1,1; cis-Hexen-(3) 1,7

Literaturangaben über andere elektrophile Olefin-Additionen in Tab. 3 aufgeführt. Offenbar gilt die Feststellung von DE LA MARE, daß die größere Reaktionsfähigkeit der cis-Verbindungen charakteristisch für elektrophile

Additionen ist⁶⁾, nicht ohne Ausnahmen¹⁵⁾. Es soll hier daran erinnert werden, daß bei Dien-Kondensationen¹⁶⁾ und 1,3-dipolaren Additionen¹⁷⁾ cis-Olefine erheblich langsamer reagieren als die entsprechenden trans-Isomeren.

Tabelle 3
Elektrophile Additionen
an cis/trans-isomere Olefine*)

Olefin	Reaktion mit	$\frac{k_{cis}}{k_{trans}}$	Literatur
Stilben	2,4-Dinitrobenzol- diazoniumfluorborat	0,20	12)
	NOCl	0,22	
	2,4-Dinitrobenzol- sulfenylchlorid	0,70	13)
	Benzopersäure	2,0	14)
Penten-(2)	NOCl	0,71	
	Disiamylboran	6,7	9)
Hexen-(3)	CF ₃ COOH	1,5	8)
	Hg(OAc) ₂	1,5	10)
	Disiamylboran	9,5	9)
Zimtsäure	Br ₂	3,8	6)
	Cl ₂	3,0	6)
1,2-Dichloräthylen	Cl ₂	3,0	6)

*) s. auch F. ASINGER u. Mitarb., Chem. Ber. **97**, 1562 u. 1568 (1964)

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde am Beispiel des Styrols und des Cyclohexens verfolgt; in Chloroform als Lösungsmittel und im Temperaturbereich zwischen -15° und $+10^{\circ}$ wurden folgende Aktivierungsparameter ermittelt:

Styrol $\Delta H^* = 8,1$ kcal/Mol $\Delta S^* = -43,0$ cal/Mol · grd
Cyclohexen $\Delta H^* = 9,3$ kcal/Mol $\Delta S^* = -36,9$ cal/Mol · grd.

In Tab. 4 sind diese Daten mit den Aktivierungsparametern anderer elektrophiler Olefin-Additionen zusammengestellt. Die stark negativen Ak-

¹²⁾ E. PFEIL u. H. MARXMEIER, unveröffentlicht; H. MARXMEIER, Dissertation, Marburg 1962.

¹³⁾ W. L. ORR u. N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1201 (1956); N. R. SLOBODKIN u. N. KHARASCH, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5837 (1960).

¹⁴⁾ B. M. LYNCH u. K. H. PAUSACKER, J. chem. Soc. (London) **1955**, 1525.

¹⁵⁾ s. auch S. V. ANANTAKRISHNAN, J. sci. ind. Res. [New Delhi], Sect. A, **20**, 367 (1961).

¹⁶⁾ J. SAUER u. Mitarb., Angew. Chem. **73**, 545 (1961); Z. Naturforsch. **17B**, 203 u. 206 (1962).

¹⁷⁾ R. HUISGEN u. Mitarb., Z. Naturforsch. **17B**, 202 (1962); Angew. Chem. **75**, 742 (1963).

Tabelle 4
Aktivierungsparameter elektrophiler Olefin-Additionen*)

Olefin	Reaktion mit	ΔH^* kcal/Mol	ΔS^* cal/Mol · grd	Literatur
Styrol	NOCl	8,1	-43,0	
Cyclohexen	NOCl	9,3	-36,9	
Hexen-(1)	CF ₃ COOH	14,3	-29,0	8)
Octen-(1)	CF ₃ COOH	13,3	-30,0	8)
Styrol	2,4-Dinitrobenzol- sulfenylchlorid	12,9	-31,6	13)
trans-Stilben	2,4-Dinitrobenzol- sulfenylchlorid	9,4	-41,5	13)
cis-Stilben	2,4-Dinitrobenzol- sulfenylchlorid	13,8	-28,8	13)
Styrol	Benzopersäure	14,2	-24,8	14)
Cyclohexen	Benzopersäure	12,7	-24,0	14)
trans-Stilben	Benzopersäure	15,2	-22,8	14)
cis-Stilben	Benzopersäure	14,1	-25,2	14)

*) s. auch F. ASINGER u. Mitarb., Chem. Ber. **97**, 1562 u. 1568 (1964)

tivierungsentropien lassen auf einen hohen Ordnungsgrad im Übergangszustand schließen.

Die Lösungsmittelabhängigkeit der NOCl-Addition wurde am Beispiel des Styrols und des Cyclohexens untersucht (s. Tab. 5). Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels, sofern dieses nicht (wie Diäthyläther und Methanol) basische Gruppen enthält, die das NO⁽⁺⁾-Kation binden können.

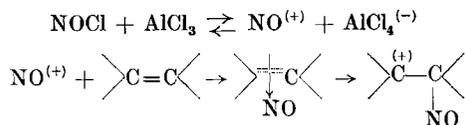
Tabelle 5
Lösungsmittelabhängigkeit der NOCl-Addition an Olefine bei 0°

Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^4$ (l Mol ⁻¹ sec ⁻¹)	
	Cyclohexen	Styrol
Chloroform	29	6,5
Nitrobenzol*)	20	6,9
Methylenchlorid	17	5,1
Benzonitril	14,3	4,1
o-Dichlorbenzol	8,1	2,5
Chlorbenzol	5,0	1,6
n-Heptan	2,0	1,5
Toluol	1,8	0,6
Tetrachlorkohlenstoff	1,3	0,9
Diäthyläther	0,18	0,16
Methanol	unmeßbar klein	

*) Zur Herabsetzung des Erstarrungspunktes wurden 10 Vol.-% Chlorbenzol zugefügt.

Es liegt nahe, die NOCl-Addition an Olefine durch Zusatz von LEWIS-Säuren (FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren) zu beschleunigen. LEWIS-Säuren sollten die Konzentration an NO⁽⁺⁾-Kationen erhöhen und somit die Ge-

schwindigkeit des ersten Reaktionsschrittes vergrößern:



Orientierende Versuche unter Zusatz von AlCl_3 oder SnCl_4 in n-Heptan als Lösungsmittel zeigten, daß beim Zusammengeben von NOCl -Lösungen mit den LEWIS-Säuren sofort unlösliche Komplexsalze gebildet werden¹⁸⁾, welche die Addition des NOCl an Styrol oder Cyclohexen nicht beeinflussen.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsprodukte

Buten-(1), Isobuten und das Isomerenmisch der Butene-(2) wurden aus geeigneten technischen Buten-Gemischen durch Destillation unter 9 at gewonnen.

2-Methylbuten-(1) und 2-Methylbuten-(2) wurden aus Gärungsamylalkohol durch Dehydratisierung über Al_2O_3 (W. K. 5780 des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“) bei 400° und Belastung 1 h^{-1} gewonnen und durch anschließende Feinfraktionierung über eine 2 m-Kolonne (Durchmesser 25 mm, Füllung Maschendrahtwickel $2 \times 2 \text{ mm}$) bei Rücklaufverhältnis 80:1 getrennt.

1,1-Diphenyläthylen¹⁹⁾, cis-Stilben²⁰⁾, trans-Stilben²¹⁾, Norbornen²²⁾, Cyclohexen²³⁾ und analog Cyclopenten wurden nach Organic Syntheses dargestellt.

α -Methylstyrol wurde durch Dehydratisierung von Phenylmethylcarbinol mit Essigsäureanhydrid (1 Stunde Kochen mit 1,5 Mol Essigsäureanhydrid, anschließend Zugabe von Wasser), 2,3-Dimethylbuten-(2) durch Dehydratisierung von Isopropylmethylcarbinol mit Oxalsäure²⁴⁾ gewonnen. Das 2,3-Dimethylbuten-(2) ließ sich vom nebenher anfallenden 2,3-Dimethylbuten-(1) durch Destillation über eine 1 m-Kolonne bei Rücklaufverhältnis 3:1 trennen.

Hexen-(3) wurde nach der Bromäther-Methode dargestellt²⁵⁾. Alle anderen Olefine wurden durch Pyrolyse der entsprechenden Acetate bei $400\text{--}500^\circ$ gewonnen²⁶⁾. Zur Herstellung von 3,3-Dimethylbuten-(1) gingen wir vom 3,3-Dimethylbutylacetat-(1) (Neohexylacetat) aus, da bei der Pyrolyse von 3,3-Dimethylbutylacetat-(2) (Pinacolylacetat) in einem unserer Versuche neben 3,3-Dimethylbuten-(1) auch die 2,3-Dimethylbutene entstanden.

¹⁸⁾ L. J. BECKHAM, W. A. FESSLER u. M. A. KISE, Chem. Reviews 48, 319 (1951).

¹⁹⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 226.

²⁰⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 4, 857.

²¹⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 786.

²²⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 4, 738.

²³⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 183.

²⁴⁾ I. SCHURMAN u. C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 55, 4930 (1933).

²⁵⁾ C. G. SCHMITT u. C. E. BOORD, J. Amer. chem. Soc. 54, 751 (1932); H. SEIFERT, Mh. Chem. 79, 198 (1948).

²⁶⁾ C. H. DEPUY u. R. W. KING, Chem. Reviews 60, 431 (1960); J. C. SCHEER, E. C. KOOYMAN u. F. L. J. SIXMA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 1123 (1963).

Tabelle 6
Physikalische Daten der eingesetzten flüssigen bzw. festen
Olefine

Olefin	Kp. °C/Torr	D (20°) g/cm ³	n _D (20°)
Methallylchlorid	71–73/760	0,928	1,4272
cis-Penten-(2)			1,3828
trans-Penten-(2)			1,3790
2-Methylbuten-(1)			1,3777
2-Methylbuten-(2)			1,3896
3-Methylbuten-(1)	20–22/760		
Cyclopenten	44/760		1,4223
Hexen-(1)	63–64/760	0,673	1,3886
Hexen-(3)	64/760		1,3955
2-Methylpenten-(1)	61,5/760	0,676	1,3918
3-Methylpenten-(1)	53–55/760		1,3863
4-Methylpenten-(1)	34/760		1,3840
2,3-Dimethylbuten-(1)	55–56/760		1,3907
2,3-Dimethylbuten-(2)	72–73/760		1,4120
3,3-Dimethylbuten-(1)	41–42/760		1,3768
Cyclohexen	82,5/760	0,827	1,4500
4,4-Dimethylpenten-(1)	71–73/760		1,3935
Cyclohepten	114–115/760	0,825	1,4588
Octen-(1)	121–121,5/760	0,713	1,4094
Styrol	146–147/760	0,900	1,5470
Norbornen*)	95–97/760		
α-Methylstyrol	164–169/760	0,914	1,5373
β-Methylstyrol	65–75/12	0,908	1,5441
Dodecen-(1)	110–114/70	0,757	1,4300
cis-Stilben	144–147/13		1,6217
trans-Stilben**)			
1,1-Diphenyläthylen	101–105/0,3	1,019	1,6083

*) F. = 44–45°; **) F. = 118–120°.

Die Trennung der beiden Pentene-(2) erfolgte durch Feinfraktionierung in einer 4 m-Kolonne (Durchmesser 25 mm, Füllung Maschendrahtwickel 2×2 mm) bei Rücklaufverhältnis 120:1.

Die physikalischen Daten der Olefine sind in Tab. 6, die Ergebnisse der gaschromatographischen Reinheitsbestimmung sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Kinetische Messungen

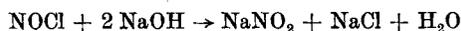
0,5 m Lösungen von Olefin und von NOCl im jeweiligen Lösungsmittel wurden auf die Reaktionstemperatur gebracht und dann in einem ERLENMEYER-Kolben im gewünschten Verhältnis vermischt. Der ERLENMEYER-Kolben wurde mit einem Thermostaten bzw. mit einem Eis/Wasser-Bad auf

der gewünschten Reaktionstemperatur (meist 0°) gehalten. In abgemessenen Zeitabständen (insgesamt 8–10mal bei jedem Versuch) wurden 2 ml-, 5 ml- oder 10 ml-Proben entnommen und mit überschüssiger 0,5 n Natronlauge gut durchgeschüttelt. Nach Zusatz von Phenolphthalein wurde der

Tabelle 7
Gaschromatographische Analysenwerte der eingesetzten Olefine

Olefin	Analysenergebnis
Buten-(1)	95,0% Buten-(1)
	1,9% Isobuten
	1,6% trans-Buten-(2)
Buten-(2)	50,2% trans-Buten-(2)
	45,0% cis-Buten-(2)
	3,2% Buten-(1)
Isobuten	96,2% Isobuten
	2,0% Buten-(1)
	1,7% Isobutan
Methallylchlorid	96,0% Methallylchlorid
cis-Penten-(2)	94,0% cis-Penten-(2)
trans-Penten-(2)	96,3% trans-Penten-(2)
2-Methylbuten-(1)	92,4% 2-Methylbuten-(1)
	7,6% Penten-(1)
2-Methylbuten-(2)	98,8% 2-Methylbuten-(2)
	1,2% Penten-(2)
3-Methylbuten-(1)	87,2% 3-Methylbuten-(1)
	7,9% Penten-(1)
	4,0% 2-Methylbuten-(1)
Hexen-(1)	95,5% Hexen-(1)
	3,3% 2-Methylpenten-(1)
Hexen-(3)	67 % trans-Hexen-(3)
	33 % cis-Hexen-(3)
2-Methylpenten-(1)	100 % 2-Methylpenten-(1)
3-Methylpenten-(1)	100 % 3-Methylpenten-(1)
4-Methylpenten-(1)	100 % 4-Methylpenten-(1)
2,3-Dimethylbuten-(1)	100 % 2,3-Dimethylbuten-(1)
2,3-Dimethylbuten-(2)	91,6% 2,3-Dimethylbuten-(2)
	8,4% 2,3-Dimethylbuten-(1)
3,3-Dimethylbuten-(1)	100 % 3,3-Dimethylbuten-(1)
4,4-Dimethylpenten-(1)	95,0% 4,4-Dimethylpenten-(1)
	2,9% trans-4,4-Dimethylpenten-(2)
	1,4% cis-4,4-Dimethylpenten-(2)
Cyclohepten	99,2% Cyclohepten
Octen-(1)	96,5% Octen-(1)
β-Methylstyrol	38 % trans-3-Phenylpropen-(2)
	57 % cis-3-Phenylpropen-(2)
cis-Stilben	99,9% cis-Stilben

NaOH-Überschuß mit 0,5 n HCl zurücktitriert. Aus dem NaOH Verbrauch nach



wurde die Konzentration an Nitrosylchlorid berechnet.

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden durch graphische Auswertung der Gleichung

$$\frac{1}{a-b} \log \frac{a-x}{b-x} = \frac{1}{a-b} \log \frac{a}{b} + 0,4343 kt$$

a = Anfangskonzentration an Olefin in Mol/l; b = Anfangskonzentration an NOCl in Mol/l; x = Umsatz in Mol/l; k = Geschwindigkeitskonstante in $l \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; t = Reaktionszeit in sec

ermittelt; im Sonderfall $a = b$ wurde die Gleichung

$$\frac{1}{a-x} = \frac{1}{a} + k \cdot t$$

ausgewertet.

Herrn Dr. K. SMEYKAL danken wir für die Förderung unserer Arbeit, den Herren Dr. C. E. DÖRING und W. PEHLE für die Ausführung der gaschromatographischen Analysen und unseren Mitarbeitern, Fr. G. BAUDISCH, Fr. R. SIMKE und Herrn Ing.-chem. W. ENGLER für ihre Hilfe bei der Herstellung und Trennung der Olefine.

Merseburg, Institut für Chemie und Technologie der organischen Grund- und Zwischenprodukte der TH für Chemie Leuna-Merseburg.

Leuna, Zentrales Versuchslaboratorium des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1964.