

Über die Umsetzung von Nitrylchlorid mit Olefinen

Von J. BEGER

Inhaltsübersicht

Das bei der Addition von Nitrylchlorid an Olefine entstehende Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch analysiert. Die Reaktion verläuft in wenig polaren Lösungsmitteln radikalisch, in stark polaren bzw. protonenhaltigen Solventien erfolgt der Primärangriff im wesentlichen durch das Cl^\oplus -Kation.

Während einige Autoren in ihren Veröffentlichungen^{1) 2) 3) 9) 12) 13)} über die Anlagerung von Nitrylchlorid an Olefine nur die Bildung der gewünschten Chlornitroverbindung beschreiben und gewöhnlich keine Nebenprodukte oder Schwierigkeiten bei der destillativen Reinigung angeben, haben andere außerdem Pseudonitrosite^{8) 11) 14)}, 1,2-Dichloralkane^{4) 5) 7) 10) 11) 14)} und 1-Nitro- bzw. 1-Chlor-2-hydroxylalkane^{4) 5) 6) 10) 11) 14)} isoliert. Die Angaben über Art und Menge der Reaktionsprodukte zeigen beträchtliche Unterschiede. Die Reaktion soll lösungsmittel- und temperaturabhängig sein. Um die Bildung von Nebenprodukten zurückzudrängen, verwenden PRICE und SEARS⁸⁾ Äther, HIMEL⁴⁾ dagegen chlorierte Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel. HIMEL⁴⁾ stellt weiterhin fest, daß für jedes Olefin ein Temperaturoptimum gefunden werden kann, BRESADOLA u. a.¹⁴⁾ geben dafür +20° an. Bei höheren Temperaturen stellen sie zunehmende Verharzung fest. Mehrere Autoren^{7) 10) 11) 14)} entwickeln Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus. Dabei wird gewöhnlich Homolyse des Nitrylchlorids angenommen, die zu einer Reihe von Reak-

1) W. STEINKOPF u. M. KÜHNEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1323 (1942).

2) M. KÜHNEL, DRP 739533 (1943); C. A. **40**, 347 (1946).

3) H. BRINTZINGER u. K. PFANNSTIEL, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 325 (1948).

4) CH. M. HIMEL, USP 2511915 (1950); C. A. **44**, 8360 (1950).

5) CH. M. HIMEL, USP 2525353 (1950); C. A. **45**, 2017 (1951).

6) H. PETRI, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 180 (1948).

7) H. SHECHTER, F. CONRAD, A. L. DAULTON u. R. B. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3052 (1952).

8) CH. C. PRICE u. C. A. SEARS, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3275 (1953).

9) J. VILLE u. G. DUPONT, Bull. Soc. chim. France **1956**, 804.

10) D. R. GODDARD, J. chem. Soc. (London) **1958**, 1955.

11) J. C. D. BRAND u. J. D. R. STEVENS, J. chem. Soc. (London) **1958**, 629.

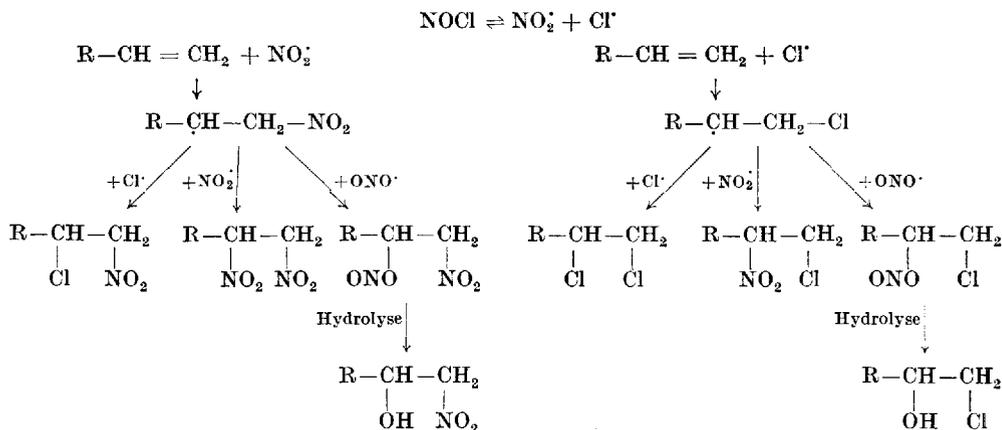
12) J. VILLE, Mem. Poudres **41 A**, No. 3295/1—90 (1959); C. A. **56**, 16370 (1962).

13) S. S. NOWIKOW, G. A. SCHWECHGEIMER u. N. F. PJATAKOW, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. chim. Nauk. **1961**, 914.

14) S. BRESADOLA, P. CANAL, A. NENZ u. E. GALLINELLA, Chim. e. Ind. **45**, 937 (1963).

tionsprodukten führt. Auch Autoren, die die Addition von NO_2Cl an Acetylene bearbeitet haben¹⁷⁾¹⁸⁾, gehen von einem radikalischen Verlauf aus. Daneben wird aber betont, daß eine Mitbeteiligung ionischer Additionen nicht ausgeschlossen ist⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹⁴⁾. Man kann ableiten, daß bei einer ionischen Dissoziation des NO_2Cl in NO_2^+Cl^- bei der Addition an Δ 1-Olefine nur 1-Nitro-2-chlorverbindung entstehen dürfte, während bei einer Heterolyse NO_2^+Cl^- 1-Chlor-2-nitrito- und 1-Chlor-2-nitroprodukt entstehen müßten.

Bei radikalischer Reaktion können nach dem Schema



verschiedene Reaktionsprodukte auftreten. Alle bei Heterolyse auftretenden Reaktionsprodukte (mit Ausnahme von in bestimmten Fällen möglichen nucleophilen 1,2-Umlagerungen) sind im Schema der Radikalreaktion mit eingeschlossen. Zur Beurteilung des Reaktionsmechanismus sind auch die Ergebnisse von BACHMAN und Mitarbeitern¹⁵⁾¹⁶⁾ über die Reaktion von N_2O_4 /Halogen-Mischungen mit positiv und negativ substituierten Olefinen von Interesse.

Wir erhielten bei der Umsetzung von Olefinen mit NO_2Cl auch bei Variation der Reaktionsbedingungen stets sehr schwer trennbare Gemische, die gaschromatographisch analysiert wurden.

Die Verhältnisse wurden am Beispiel des Cyclohexens besonders eingehend untersucht, doch wurden bei allen von uns verwendeten Olefinen (Propen, Isobuten, Hepten-(1), Octen-(1), Trichloräthen, Cyclopenten und Cyclohexen) ähnliche Ergebnisse erhalten. Über den Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte unterrichtet Tab. 1. Wesentliche Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse sind offenbar nicht vorhanden. Auch die Anwesenheit molarer Mengen AlCl_3 er-

¹⁵⁾ G. B. BACHMAN u. T. J. LOGAN, J. org. Chemistry **21**, 1467 (1956).

¹⁶⁾ G. B. BACHMAN, T. J. LOGAN, K. R. HILL u. N. W. STANDISH, J. org. Chemistry **25**, 1312 (1960).

¹⁷⁾ J. P. FREEMAN u. W. D. EMMONS, J. Amer. chem. Soc. **79**, 1712 (1957).

¹⁸⁾ H. H. SCHLUBACH u. A. BRAUN, Liebigs Ann. Chem. **627**, 28 (1959).

Tabelle 1
Umsetzung von Cyclohexen mit $\text{NO}_2\text{Cl}^a)$

Temperatur	Lösungs- mittel	Pseudo- nitrosit % ^{b)}	Ausbeute % ^{c)}	Peaknummern d) e)											
				1	2	3	7	3+7	5	4	4+5	6	8	9	10
- 20	CHCl_3	11,8	74	0,4	1,5	17,8	6,3	24,1	9,2	1,4	10,6	7,9	12,2	2,4	7,8
0	CHCl_3	17,7	73	0,33	1,2	20,8	4,3	25,1	8,3	2,2	10,5	6,4	16,4	—	8,5
+ 20	CHCl_3	22,4	80	2,1	0,25	20,2	1,6	21,8	8,2	1,9	10,1	3,5	23,6	—	13,9
+ 40	CHCl_3	15,6	78	0,25	1	22,7	2,4	25,1	7,8	2,1	9,9	2,7	22,8	—	11,1
+ 60	CHCl_3	14,8	88	0,25	1,1	20,5	2,0	22,5	8,5	1,5	10,0	2,3	21,0	—	8,1
0	Äther	22	70,5	0,30	1,9	20,2	5,1	34,3	6,4	2,3	8,7	6,3	16,5	4,9	5,5
0	n-Hexan	12,7	63	0,65	1,6	19,4	2,3	21,7	8,6	3,0	11,6	3,7	17,8	4,8	13,9
0	Benzol	24	79	—	1,6	14,5	2,6	17,1	6,5	2,5	9,0	4,6	14,8	4,3	7,3
0	CCl_4	18,6	86	—	2,8	19,5	2,9	22,4	9,1	3,5	12,6	4,2	11,9	2,4	7,7
+ 20	DMSO	0	39	0,6	1,8	11,4	4,1	15,5	5,7	0,5	6,2	10,1	10,0	0,3	7,8

a) Auswertung gaschromatographisch, Ausbeute in Gewichtsprozenten. 4-m-Säule mit 15% Bienenwachs auf Porolith bei 8,4 l/h Wasserstoff als Schlepogas, Wärmeleitfähigkeitszelle, Peaks 1 bis 7 bei 140°C, Peaks 8 bis 11 bei 170°C ausgewertet.

b) Ausbeute, bezogen auf den NO_2Cl -Gesamtstickstoff, Smp. je nach Ansatz 149—154°C unter Zersetzung.

c) Ausbeute an öligem Reaktionsgemisch nach Abtrennung des Pseudonitrosits und Lösungsmittels, bezogen auf die stöchiometrische Reaktion $\text{NO}_2\text{Cl} + \text{Cyclohexen}$.

d) Erläuterung der Peaknummern: Nummer, Substanz, Retentionszeit bei 170°C; 1: nicht identifiziert, 3 Min.; 2: nicht identifiziert, 4 Min.; 3: trans-1,2-Dichlorcyclohexan, 8,2 Min.; 4: cis-2-Chlorcyclohexan, 9,6 Min.; 5: trans-2-Chlorcyclohexan, 10 Min.; 6: nicht identifiziert, 11,2 Min.; 7: cis-1,2-Dichlorcyclohexan, 13,5 Min.; 8: 1-Nitrocyclohexen-(1), 20,7 Min.; 9: nicht identifiziert, 34 Min.; 10: 1-Chlor-2-nitrocyclohexan, 38,0 Min.; ein Peak Nr. 11: 2-Nitrocyclohexan, 65 Min., wurde nur qualitativ erfaßt.

e) Die jeweils bis zu 100% noch fehlenden Prozente sind durch Zersetzung des Substanzgemisches, Analysefehler und nicht quantitativ erfaßte Substanzen — wie z. B. 2-Nitrocyclohexan — erklärlich.

gab keine Veränderung der Reaktionsprodukte. Folgende Gesichtspunkte sprechen dafür, daß die Addition von NO_2Cl an Olefine in protonenfreien, wenig polaren Lösungsmitteln radikalisch verläuft:

1. Bildung von rund 20–30 Gew.-% 1,2-Dichlorcyclohexan. Eine Spaltung des NO_2Cl nach $2\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2$ vor der Reaktion scheidet in diesem Umfang mit Sicherheit aus (s. experimenteller Teil).

2. Bildung von 2-Nitrocyclohexylnitrit, welches durch milde Methanolyse in 2-Nitrocyclohexanol überführt und so gaschromatographisch analysiert wurde. Diese Substanz wurde nur qualitativ erfaßt (Tab. 1, Anmerkung d, Peak Nr. 11).

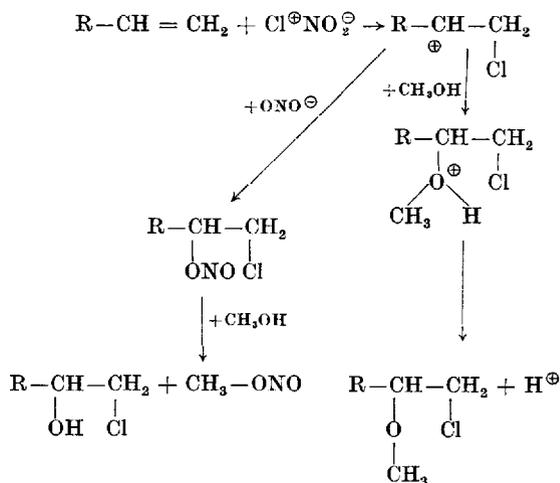
3. Lösungsmittel- und Temperatureinfluß auf die Reaktion sind nicht nachweisbar.

4. Zusatz von LEWIS-Säuren (AlCl_3) ergibt keine Veränderungen.

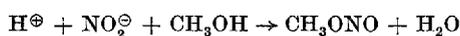
5. Die Addition verläuft sterisch nicht einheitlich. Bei der Umsetzung Cyclohexen/ NO_2Cl treten trans- und cis-Formen der einzelnen Reaktionsprodukte auf.

6. Trichloräthylen addiert unter analogen Bedingungen wie andere Olefine. Eine elektrophile Addition ist hier unwahrscheinlich.

Führt man die Umsetzung Olefin/ NO_2Cl in Lösungsmitteln durch, die erfahrungsgemäß als nucleophile Partner einer Dreikomponentenreaktion¹⁹⁾ auftreten können (vor allem Alkohole, Carbonsäuren, Nitrile), so wird nunmehr der Hauptteil der Reaktionsprodukte durch den heterolytischen Angriff $\text{Cl}^\oplus\text{NO}_2^\ominus$ bestimmt. Das dafür aufzustellende Reaktionsschema ist dem anderer Dreikomponentenreaktionen¹⁹⁾ analog.



¹⁹⁾ Zum Begriff „Dreikomponentenreaktion“ siehe z. B.: T. L. CAIRNS, P. J. GRAHAM, P. L. BARRICK u. R. S. SCHRIEBER, *J. org. Chemistry* **17**, 751 (1952), Tab. 1, S. 753.



Daß auch in Alkoholen und Nitrilen die radikalischen Reaktionen nicht völlig unterdrückt werden, erkennt man aus der Bildung von 1,2-Dichlorverbindung, 1-Nitroolefin-(1) und Pseudonitrosit. Die quantitativen Ergebnisse der Dreikomponentenreaktion Olefin/ NO_2Cl /Alkohol entnehme man aus Tab. 2, die der Reaktion Olefin/ NO_2Cl /Nitril aus Tab. 3.

Unsere Ergebnisse deuten somit auf einen radikalischen Verlauf der NO_2Cl -Addition an Olefine; in polaren nucleophilen Lösungsmitteln tritt daneben eine elektrophile Addition mit Chlor als Kation ein.

Tabelle 2

Umsetzung von Olefinen mit NO_2Cl in Alkoholen^{a)}

Olefin	Alkohol	1	2	3	4	5
Cyclohexen	CH_3OH	11 ^{c)}	8 ^{c)}	67	< 1	90
Cyclohexen	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	b) ^{c)}	13,5 ^{c)}	b)	< 1	56
Cyclohexen	n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	17 ^{c)}	12 ^{c)}	42	~ 5	40
Cyclohexen	i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	19 ^{c)}	12 ^{c)}	37	~ 5	40
Hepten-(1)	CH_3OH	7	3	61	0	55

^{a)} Auswertung gaschromatographisch; Ausbeute in Gew.-%.

Erläuterung der Nummern: 1 = 1,2-Dichloralkan,
 2 = 1-Chlor-2-hydroxyalkan,
 3 = 1-Chlor-2-alkoxyalkan,
 4 = 1-Nitroolefin-(1),
 5 = destillativ isoliertes Alkylnitrit.

^{b)} Die Verbindungen 1 und 3 ließen sich in diesem Fall nicht trennen, 68 Gew.-% = Summe 1 + 3.

^{c)} trans-Verbindung.

Tabelle 3

Umsetzung von Cyclohexen mit NO_2Cl in Nitrilen

Nitril	Pseudo- nitrosit % d. Th. ^{a)}	trans-2- Chloreyclohexyl- amid % d. Th.	Smp. °C	Brutto- formel (Mol-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
CH_3CN	18	40	133 ¹⁹⁾	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (175,7)	ber.: 54,68 gef.: 55,17	8,05 7,98	7,97 8,07
$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CN}$	18	16	144	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ClNO}$ (251,8)	ber.: 66,17 gef.: 66,26	7,21 7,06	5,56 5,89
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$	8	25	127	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}$ (224,1)	ber.: 48,23 gef.: 48,49	6,75 6,47	6,25 6,52

^{a)} Smp.: 149–154°C unter Zersetzung.

Experimenteller Teil

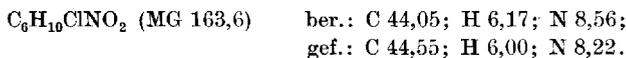
Die verwendeten Olefine wurden nach gebräuchlichen Labormethoden, das NO_2Cl nach DACHLAUER²⁰⁾ dargestellt. Das in einer Ausbeute von 65% erhaltene gelbliche NO_2Cl wurde sofort verbraucht oder bei -80° über Trockeneis gelagert. In Ampullen abgeschmolzenes, bei Zimmertemperatur gehaltenes NO_2Cl zeigte schon nach Stunden die rotbraune Farbe des NO_2 und bestand nach wenigen Tagen größtenteils aus NO_2 (bzw. N_2O_4) und Cl_2 . Die Reinheit unseres NO_2Cl wurde im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ gaschromatographisch zu 94–95% bestimmt. Mercurimetrische Chlorbestimmung im NO_2Cl ergab einen Reinheitsgrad von 93–94%.

Addition von NO_2Cl an Cyclohexen in aprotischen Lösungsmitteln

(s. Tab. 1)

0,33 Mole Cyclohexen, gelöst in 100 ml des entsprechenden Lösungsmittels, wurden in einem Kolben mit KPG-Rührer, Sumpftthermometer, Gaseinleitungsrohr und CaCl_2 -Rohr auf Reaktionstemperatur gebracht. Man leitete nun 0,3 Mole Nitrylchlorid ein. Die Reaktion war stark exotherm, sie erfolgte schon bei -30° sehr rasch. Es wurde 30 Minuten weitergerührt und dann zur Zersetzung der gebildeten Nitrite 15 ml CH_3OH zugefügt. Nach weiteren 30 Minuten saugte man aus der blauen bis grünen Lösung das ausgefallene Cyclohexenpseudonitrosit ab und destillierte bei Zimmertemperatur zuerst bei 15, später bei 1 Torr Lösungsmittel und Methanol ab. Die Ausbeute an Öl wurde bestimmt, die Zusammensetzung quantitativ durch Gaschromatographie ermittelt.

Das erhaltene Substanzgemisch wurde mehrfach bei 1 Torr destilliert. Über einen weiten Bereich gingen durchweg grün bis blau gefärbte Produkte über, die Destillation war im höheren Siedebereich stets von schwacher Zersetzung begleitet. Der Destillationsrückstand zeigte häufig Neigung, sich spontan unter stürmischer Gasentwicklung zu zersetzen. Fraktionierungsversuche ergaben in schlechter Ausbeute eine 1-Nitro-2-chlorcyclohexanfraktion¹⁾ vom $\text{Kp}_{0,01}$ $48-50^\circ$ und n_D^{20} 1,4872.



Auch diese Fraktion erwies sich jedoch gaschromatographisch als noch nicht einheitlich.

Die im allgemeinen Teil erwähnten, hier nicht näher erläuterten Umsetzungen mit anderen Olefinen wurden analog durchgeführt und zeigten keine abweichenden Ergebnisse.

Addition von NO_2Cl an Olefine in Alkoholen als Lösungsmittel

24,5 g NO_2Cl wurden bei -40° in 100 ml Methanol eingeleitet. Man ließ langsam erwärmen, destillierte vom Wasserbad ab und erhielt so 20 g = 82% d. Th. NO_2Cl zurück. Im danach abdestillierten CH_3OH war lediglich eine sehr geringe Menge Methylnitrat nachzuweisen. Unter unseren Bedingungen reagierte also NO_2Cl nicht merklich mit CH_3OH .

In einer Apparatur wie oben beschrieben, wurden 0,33 Mole Olefin und 75 ml Alkohol vorgelegt und bei -20°C 0,3 Mole Nitrylchlorid eingeleitet. Es resultierte eine schwach gelbgrüne, völlig klare Lösung, die sofort destilliert wurde. Zuerst isolierte man das entsprechende Alkylnitrit in guten Ausbeuten, danach das überschüssige Lösungsmittel und schließlich ein Reaktionsgemisch mit der in Tab. 2 notierten Zusammensetzung. Der Destillationsrückstand war sehr gering.

²⁰⁾ K. DACHLAUER, DRP 509 405 (1930); C. 1930, II/3832.

Addition von NO_2Cl an Olefine in Nitrilen als Lösungsmittel

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß Nitrylchlorid mit den verwendeten Nitrilen nicht reagiert.

Die Reaktion wurde in einer Apparatur wie beschrieben bei 0° durchgeführt. Vorgelegt wurden 0,33 Mole Cyclohexen, gelöst in 1 Mol Nitril. Nach dem Einleiten des NO_2Cl ergab sich eine tiefblaue Lösung, aus der nach Zusatz von CH_3OH das ausgeschiedene Pseudonitrosit abgesaugt wurde. Die flüchtigen Produkte wurden bis zu einer Badtemperatur von 70°C bei 1 Torr überdestilliert.

Der Rückstand kristallisierte nach Versetzen mit 50 ml Wasser in kurzer Zeit aus und wurde aus Methanol bzw. Methanol/Wasser umkristallisiert (s. Tab. 3). In den flüchtigen Produkten konnten gaschromatographisch trans-1,2-Dichlorcyclohexan und 1-Nitrocyclohexen-(1) nachgewiesen werden.

Herrn Prof. Dr. W. PRITZKOW danke ich für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. GROSS für wertvolle Diskussionen über die gaschromatographische Analyse der Reaktionsgemische.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1966.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Brühl 34-40, Ruf 29740. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18 B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR



Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 110/67