

NACHWEIS VON KINETISCHEN DEUTERIUM-ISOTOPIE-  
EFFEKTEN BEI NUCLEOPHILEN SUBSTITUTIONEN  
AN BIS-CHLORNITROVERBINDUNGEN <sup>1)</sup>

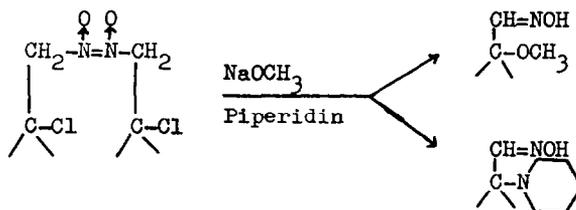
Gerd Collin<sup>2)</sup> und Wilhelm Pritzkow

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer",  
Merseburg

Heinrich Hübner, Wolfgang Rolle und Manfred Wahren  
Institut für stabile Isotope der DAW, Leipzig

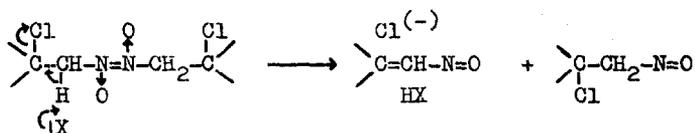
(Received 16 May 1966)

Setzt man eine Bis-chlornitrosoverbindung mit einem äquimolaren Gemisch von Piperidin und Natriummethylat um, dann entstehen die beiden möglichen Substitutionsprodukte nicht im Verhältnis der einzeln bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten.



Das Verhältnis Piperidinoxim:Methoxyoxim im Reaktionsprodukt ist stets sehr viel größer als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der Bis-chlornitrosoverbindung mit Piperidin und mit Natriummethylat <sup>1)</sup>.

Geschwindigkeits- und produktbestimmender Reaktionsschritt sind also nicht identisch. Daraus zogen wir den Schluß, daß die nucleophilen Substitutionen an Bis-chlornitrosoverbindungen nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus verlaufen<sup>1)</sup>:



Die Bis-chlornitrosoverbindungen von Methylencyclopentan (Smp. = 106-107°C<sup>3)</sup>) und von Methylencyclohexan (Smp. = 132-134°C<sup>4)</sup>) reagieren wie analog gebaute Bis-chlornitrosoverbindungen<sup>1)</sup> mit Aminen nach einem Geschwindigkeitsgesetz:

$$RG = k_2 (\text{Amin}) (\text{Bischlornitrosoverbindung})$$

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter sind in Tab.1 zusammengestellt. Bei der Konkurrenzreaktion mit Piperidin/Natriummethylat ist

Tab. 1 Umsetzung von Bischlornitrosoverbindungen mit nucleophilen Basen bei 20°  
in THF/Methanol (1:1)

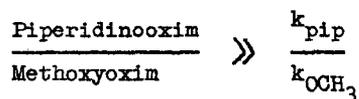
Bischlornitrosoverbindung aus	Base	$k_2 \cdot 10^4$ l Mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/Mol.grd.
Methylencyclopentan	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	4,6	6,9	- 50
	Et <sub>2</sub> NH	25,6	9,1	- 39
	Piperidin	44,9	11,7	- 29
	CH <sub>3</sub> O(-)	>15000		
Methylencyclohexan	(i-Bu) <sub>2</sub> NH	0,8	12,9	- 33
	Et <sub>2</sub> NH	8,2	8,4	- 44
	Piperidin	15,5	11,6	- 32
	CH <sub>3</sub> O(-)	>15000		

Tab. 2 Konkurrenzreaktionen von Bischlornitrosoverbindungen mit Piperidin/Natriummethylat

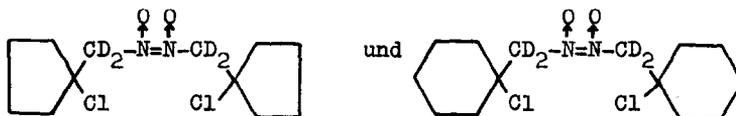
Bischlornitrosoverbindung aus	$k_{\text{pip}} : k_{\text{OCH}_3}$	$\frac{\text{Piperidinoxim}}{\text{Methoxyoxim}}$
Methylencyclopentan	$< 10^{-2}$	1,0
Methylencyclohexan	$< 10^{-2}$	4,0

Tab. 3 Kinetische Isotopieeffekte bei der Umsetzung von Bischlornitrosoverbindungen mit Aminen bei 20°

Bischlornitrosoverbindung aus	Amin	$k_{\text{H}} : k_{\text{D}}$
Methylencyclopentan	Et <sub>2</sub> NH	4,6
	Piperidin	4,1
Methylencyclohexan	Et <sub>2</sub> NH	5,8
	Piperidin	4,9



(Tab. 2), man muß also auch hier auf einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus schließen, bei dem die Eliminierung geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist. Dieser Mechanismus läßt bei Einsatz der deuterierten Verbindungen



primäre kinetische Isotopieeffekte erwarten<sup>5</sup>). Die in Tab. 3 zusammengestellten Daten zeigen, daß solche Isotopieeffekte tatsächlich auftreten; sie beweisen noch einmal den Eliminierungs-Additions-Mechanismus der nucleophilen Substitutionen an Bis-chlornitrosoverbindungen. Gleichzeitig beweisen die Werte  $k_{\text{H}} : k_{\text{D}} \sim 4-6$ , daß der Eliminierungsschritt eine E-II-Reaktion sein muß und nicht etwa E-I-cB-Charakter besitzt.

Literaturverzeichnis

- 1) Frühere Arbeiten über den Mechanismus nucleophiler Substitutionen an Bischlornitrosoverbindungen:  
W.Pritzkow, H.Schaefer, P.Pabst, A.Ebenroth und J.Beger, J.prakt.Chem.(4), 29, 123 (1965);  
J.Beger, R.Holm u.W.Pritzkow, Tetrahedron Letters 1965, (30), 2617
- 2) G.Collin, Diplomarbeit, T.H.Merseburg 1966
- 3) G.A.R.Kon, J.chem.Soc.(London) 119, 810 (1921)  
gibt den Schmelzpunkt mit 82° an.
- 4) A.E.Faworski u.J.J.Borgmann, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 4863 (1907) geben ein Schmelzpunktsintervall von 112° bis 145° an.
- 5) D.V.Banthorpe, Elimination Reactions, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam - London - New York 1963