

Literatur

- [1] MacLean, A. F.: USA Pat. 2402061 [Chem. Abstr. **40**, 5068 (1946)].
[2] Bieling, H.: Dissertation, Universität Greifswald 1960.

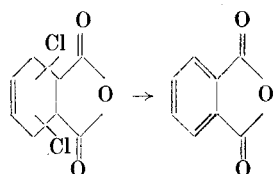
H. Beyer, H. Bieling und Th. Pyl, Institut für Organische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald.

Eingegangen am 18. Juli 1962

ZCM 433

Beitrag zur Dien-Synthese mit halogensubstituierten Komponenten

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Darstellung halogensubstituierter Dicarbonsäureanhydride zwecks Erprobung als Härter für Epoxydharze haben wir in Analogie zur *Diels-Alder*-Reaktion von Butadien mit Maleinsäureanhydrid, die zu Δ^4 -Tetrahydrophthalsäureanhydrid führt, einige noch nicht in der Literatur beschriebene Umsetzungen halogensubstituierter Butadiene mit Maleinsäureanhydrid und halogensubstituierter Maleinsäureanhydriden ausgeführt. Die bereits bekannten und die von uns ausgeführten Umsetzungen lassen erkennen, daß sich die Halogensubstitution auf die *Diels-Alder*-Reaktion von Butadien mit Maleinsäureanhydrid ungünstig auswirkt. Dafür ist bei den in 2- oder 2,3-Stellung halogensubstituierten Butadienen ihre große Polymerisationsgeschwindigkeit verantwortlich. Ferner tritt bei Halogensubstitution der reaktionsbeteiligten Kohlenstoffatome nach der Addition eine teilweise Halogenwasserstoffabspaltung ein, die besonders glatt verläuft, wenn sich ein aromatisches Bindungssystem ausbilden kann. Schließlich wird bei den höher



halogensubstituierten Butadienen die Ausbildung der zur Dien-Synthese notwendigen cis-Konfiguration behindert. Bei den infolgedessen erforderlichen energischen Reaktionsbedingungen tritt relativ leicht eine Polymerisation des Diens ein. Die Anwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Katalysator [1] ermöglicht in diesen Fällen die Ausführung der Reaktion unter milderen Bedingungen.

2,3-Dichlorbutadien bildet mit Maleinsäureanhydrid das 4,5-Dichlor- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid (28%), Smp. 118 °C [2]; 4,5-Dichlor- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure, Smp. 228 °C [3]; Dimethylester, Smp. 66 °C. Die Umsetzung von 2,3-Dichlorbutadien mit Dichlormaleinsäureanhydrid ergibt eine Substanz von geringerem Chlorgehalt als 1,2,4,5-Tetrachlor- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid entspricht. Durch Erwärmen oder durch Einwirkung von Natronlauge kann das Addukt quantitativ in 4,5-Dichlorphthalsäure [4] überführt werden.

Die Umsetzung von Monochlormaleinsäureanhydrid mit 2,3-Dichlorbutadien verläuft ebenfalls unter HCl-Abspaltung, die entstandene Substanz ist jedoch ein Gemisch verschiedener Säuren, deren Struktur von uns noch nicht aufgeklärt werden konnte. 2,3-Dibrombutadien bildet mit Maleinsäureanhydrid das 4,5-Dibrom- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid (11%), Smp. 138 °C; 4,5-Dibrom- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure, Smp. 245 °C; Dimethylester, Smp. 103 °C; Diäthylester, Smp. 25 °C. Mit Mono- und Dibrommaleinsäureanhydrid bildet das 2,3-Dibrombutadien kein Addukt. Sowohl das feste wie das flüssige 1,2,3,4-Tetrachlorbutadien bilden selbst unter energischen Bedingungen mit Maleinsäureanhydrid kein Addukt. Unter dem katalytischen Einfluß von wasserfreiem Aluminiumchlorid wird eine Substanz erhalten, die durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge in die bereits bekannte 4,5-Dichlorphthalsäure [4] überführt werden kann.

Literatur

- [1] Yates, P.: J. Amer. chem. Soc. **82**, 4436 (1960).
[2] Craig, D.: J. Amer. chem. Soc. **83**, 2885 (1961); (nach Abschluß unserer Arbeiten veröffentlicht).

- [3] Klebanski, A. L.: Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] **19**, 200 (1946).
[4] Villing, V.: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 3546 (1909).

H. Jahn und P. Goetzky, Institut für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Berlin-Adlershof (Direktor: Dr. A. Wende).

Eingegangen am 16. April 1962

ZCM 366

Zur Kenntnis der Nitrierung von Isooctan mit Stickstoffdioxid

Die Nitrierung des Isooctans (2,2,4-Trimethylpentan) mit NO_2 unter Druck [1] verläuft merklich langsamer als die der geradkettigen Paraffinkohlenwasserstoffe. Während die primär und sekundär gebundenen H-Atome der letzteren ganz allgemein mit der relativen Reaktionsgeschwindigkeit 1:3,25 substituiert werden [2], treten Abweichungen von dieser Gesetzmäßigkeit auf, wenn die Kohlenstoffkette verzweigt ist, und zwar um so stärker, je mehr Verzweigungen sie enthält. Vor einiger Zeit haben Nametkin und Sabrodina [3] festgestellt, daß bei der Nitrierung von Isooctan mit verdünnter Salpetersäure nach Konowalow, abgesehen von den verschiedensten Oxydationsprodukten, nur sekundäres und tertiäres Nitroisooctan aber keine primären Nitroverbindungen entstehen. Wir haben daher die bei der Drucknitrierung reinen Isooctans erhaltenen Nitroverbindungen einer genaueren Untersuchung unterzogen.

Die Nitrierung erfolgte in einer kontinuierlich arbeitenden Druckapparatur [1] bei 40 atm, 160 °C und etwa 50 s Verweilzeit. Nach destillativer Entfernung des überschüssigen Kohlenwasserstoffs wurde das Reaktionsprodukt mit methanolischer Kalilauge behandelt. Aus der unlöslichen Schicht konnte durch Feinfraktionierung das tert. Nitroisooctan mit hohem Reinheitsgrad isoliert werden ($K_{p,3} = 56-57,5^\circ\text{C}$, Smp. 215 °C, $n_D^{25} = 1,4336$, $d_4^{25} = 0,9349$). Die in der Alkalischiicht gelösten Nitroverbindungen wurden durch Einleiten von CO_2 abgeschieden, in Äther aufgenommen, getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels fraktioniert. In der Hauptfraktion (Mononitroisooctane) ließ sich der Gehalt des sekundären Nitroisooctans und der primären Nitroverbindungen auf dem Wege über das Pseudonitrol bzw. der Nitrolsäuren ermitteln. Das Gemisch der Nitroisooctane wurde mit NaNO_2 in die Nitronitrosoverbindungen übergeführt und hieraus die Nitrolsäuren mit Alkali herausgelöst. Das Pseudonitrol konnte durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure [2], [4] in das 2,2,4-Trimethylpentanon-(3) übergeführt werden (Ausbeute $\approx 85\%$). Das Keton wurde durch sein Phenylurethan identifiziert, Smp. 88 °C (Lit. 87–88 °C [5]). Die Überführung der Nitrolsäuren in die entsprechenden Carbonsäuren gelang nicht befriedigend, da starke Verharzungen auftraten.

Die quantitative Zusammensetzung der Mononitroverbindungen ergab sich zu:

66,8%	tert. Nitroisooctan,
29,1%	sek. Nitroisooctan,
4,1%	prim. Nitroisooctan.

Hieraus folgt, daß sich die Substitutionsgeschwindigkeiten des primär, sekundär und tertiär gebundenen Wasserstoffs wie 1:53:244 verhalten.

Literatur

- [1] Geiseler, G.: Angew. Chem. **67**, 270 (1955).
[2] Asinger, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 73 (1944); Asinger, F., Geiseler, G., und W.-D. Wirth: Chem. Ber. **90**, 1987 (1957).
[3] Nametkin, S. S., und K. S. Sabrodina: Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] **75**, 395, 701 (1950).
[4] Siehe Grundmann, Ch.: Die Chemie **56**, 162 (1943).
[5] Conant, J. B., Webb, C. N., und W. C. Mendum: J. Amer. chem. Soc. **51**, 1246 (1929).

G. Geiseler und A. Knauer, Physikalisch-Chemisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig.

Eingegangen am 3. Juli 1962

ZCM 418