

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 44, 1402—1407 (1971)

Radikalische aromatische *m*-Nitrierung bei Umsetzung von Benzoylperoxyd mit Stickstoffdioxid und bei Umsetzung von *p*-Chlorperoxybenzoesäure mit Stickstoffoxyd in Toluol

Tadashi SUEHIRO, Mikio HIRAI, und Takehira KANEKO

Chemisches Institut der Gakushuin Universität, Mejiro, Tokio

(Eingegangen am 7. Dezember, 1970)

Die radikalische Nitrierung des Toluols findet bei der Umsetzung von Benzoylperoxyd mit Stickstoffdioxid bei 60—100°C in 4—15% Ausbeute und bei der Umsetzung von *p*-Chlorperoxybenzoesäure mit Stickstoffoxyd bei 20—80°C in 30—50% Ausbeute statt. In beiden Umsetzungen waren die Isomeren-Verhältnisse der gebildeten Nitrotoluole *o/m/p*=6—25/75—91/0—3. Daß diese *m*-orientierende Nitrierung über das Zwischenprodukt, Aroyloxycyclohexadienyl-Radikal, abläuft, wurde sichergestellt aufgrund der Isomeren-Verhältnisse der Nitrotoluole im Vergleich zu denen der Benzoesäureester von Kresolen aus der konkurrierenden Benzoyloxylierung (*o/m/p*=40—54/13—16/33—45) und aufgrund der relativen Reaktivität des Toluols (2—4) gegenüber Benzol bei der Nitrierung und der Benzoyloxylierung.

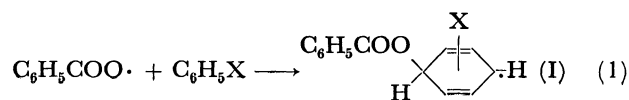
In den früheren Mitteilungen¹⁻³⁾ haben wir den Mechanismus der homolytischen Tritylierung bei der Umsetzung von Trityl-Radikal mit Benzoylperoxyden

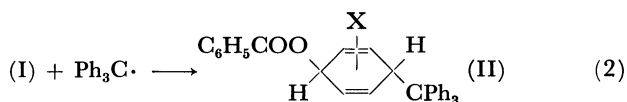
1) T. Suehiro, A. Kanoya, T. Yamauchi, T. Komori, und S. Igeta, *Tetrahedron*, **24**, 1551 (1968).

2) T. Suehiro, S. Igeta, O. Kuwabara, und M. Hirai, ebenda, **26**, 963 (1970).

3) T. Suehiro, S. Igeta, O. Kuwabara, M. Hirai, M. Ishida, und J. Yamazaki, *Dieses Bulletin*, **43**, 3303 (1970).

in Aromaten klar gemacht. Die Reaktion läuft über das Zwischenprodukt, Benzoyloxycyclohexadienyl Radikal (I), ab, dann folgen die Additions- und Spaltungsreaktionen, (2) und (3), in die substituierten Tetraphenylmethane.





Diese Reaktionen lassen darauf schließen, daß Trityl-Radikal, wenn es auch außerordentlich stabil ist, doch noch in die Reaktion eingehen kann, wenn I als Zwischenprodukt auftritt, und dessen Addukt II in die stabilen Produkte zerfällt. Dies weist auf eine neue Möglichkeit der aromatischen Substitution mittels stabilen Radikals in Gegenwart des bestimmten Radikal-Startmittels hin.

Der Mechanismus der Tritylierung ist eigenartig: Im Gegensatz zu der üblichen radikalischen aromatischen Substitution von *o*- und *p*-Orientierung⁴⁾ fällt die Tritylierung als *m*-Orientierung auf. Wenn also eine Nitrierung des Toluols durch Stickstoffdioxid oder durch Stickstoffoxyd in Gegenwart von Benzoyloxy-Radikal stattfindet, kann *m*-Nitrotoluol als Hauptprodukt gebildet werden. Dies wurde in der Tat verwirklicht und darüber wollen wir hier berichten.

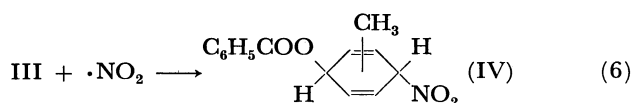
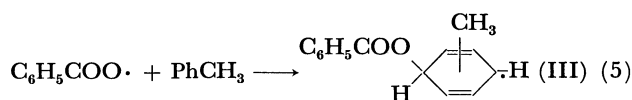
System Benzoylperoxyd - Stickstoffdioxid

Es ist bekannt, daß Stickstoffdioxid und Stickstoffoxyd oft als Radikal-Abfänger verwendet werden können.⁵⁾ Gill und Williams⁶⁾ nahmen Interesse an der Reaktion von Benzoylperoxyd in Gegenwart von Stickstoffdioxid und untersuchten die Produkte des Zerfalls vom Peroxyd in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol in der Stickstoffdioxid-Atmosphäre, wobei sie Nitrobenzol in mäßiger Ausbeute isolierten. Weil Nitrobenzol durch die Kombination von Phenyl-Radikal aus dem Peroxyd mit Stickstoffdioxid gebildet wird, und weil die Autoren nur in begrenzten Sorten von Lösungsmitteln die Umsetzung durchführten, konnten sie die Rolle des Benzoyloxycyclohexadienyl-Radikals nicht ausfindig machen.

Wir haben die Umsetzung in der Absicht durchgeführt, das Auftreten des Benzoyloxycyclohexadienyl-Radikals zu untersuchen. Wir wählten infolgedessen

Toluol oder dessen Mischung als Lösungsmittel und ermittelten die Isomeren-Verhältnisse der Nitrierungs- und Benzoyloxylierungsprodukte. Die Umsetzung von Benzoylperoxyd in Toluol in Gegenwart von Stickstoffdioxid ist sehr kompliziert: Die Oxydation des Toluols durch Stickstoffdioxid unter Bildung von *o*-Nitrotoluol, Benzylnitrit, Benzaldehyd und Salpetrigsäure, der thermische Zerfall vom Peroxyd und dessen Folgereaktionen in Gegenwart von Stickstoffdioxid und die radikalische und auch vielleicht die heterolytische Zersetzung vom Peroxyd durch Salpetrigsäure usw. laufen nebeneinander. Obwohl der richtige Reaktionsmechanismus unter diesen Umständen der Umsetzung sehr schwer herauszufinden ist, nahmen wir unter den Produkten Rücksicht besonders auf Nitroaromate und Benzoessäureester von Phenolen und bestimmten die rationalen Verhältnisse.

Wenn das Zwischenprodukt III mit Stickstoffdioxid kombiniert und das Addukt IV zerfällt, müssen Nitroaromaten und Benzoessäure einerseits (Reaktion (7)) und Benzoessäureester von Phenolen und Salpetrigsäure andererseits (Reaktion (8)) entstehen.



Es kann bei der Reaktion (6) auch Alkylnitrit entstehen. Dies, zusammen mit *o*-Nitrotoluol und Benzylnitrit aus Toluol und Stickstoffdioxid, kann man durch Waschen mit Alkali oder durch Hydrolyse beseitigen. Die Isomeren-Verhältnisse gemäß der Reaktion (5)–(8) müssen bei Nitrotoluol *m*-orientierend sein und bei Benzoessäureestern von Kresolen *o*- und *p*-orientierend. Das Verhältnis (*m*)/(*o*+*p*) in Nitrotoluol muß mit

TABELLE 1. ABHÄNGIGKEIT DER AUSBEUTE AN NITROAROMATEN VON DER KONZENTRATION DES STICKSTOFFDIOXYDS

Benzoyl- peroxyd mMol	Sitckstoffdioxyd		Nitrobenzol		Nitrotoluol				Gesam. mMol	% auf Peroxyd
	ml	mMol	mMol	% auf Peroxyd	mg					
					<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -			
0.535	0.10	3.26	0.0676	12.6	1.92	9.85	0	0.086	14.4	
0.614	0.10	3.26	0.0678	11.0	1.93	11.8	0	0.100	13.6	
0.534	0.02	0.65	0.0113	2.1	0.101	8.53	0	0.063	7.3	
0.464	0.02	0.65	0.0200	4.3	0.753	8.93	0	0.072	9.8	
0.488	0.01	0.33	0.0059	1.2	0.736	2.48	0.11	0.024	5.0	
0.435	0.01	0.33	0.0044	1.0	0.977	2.65	0.16	0.028	6.3	

a) Die Umsetzungen wurden im Einschlußrohr im Vakuum bei 100°C in 6.0 ml reinem Toluol durchgeführt. Die Reaktionszeit 5 Stunden.

4) z. B. Bei Arylierung siehe R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, und O. Simamura, *Tetrahedron*, **21**, 955 (1965).

5) z. B. Artikel von Y. Ree und G. H. Williams, "Advances in Free Radical Chemistry," Ediert von G. H. Williams, Band

3. Logos Press (1968), S. 199; J. F. Tilney-Bassett und W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3129.

6) G. B. Gill und G. H. Williams, ebenda, **1956**, 5756.

TABELLE 2. AUSBEUTE AN I) NITRO-VERBINDUNGEN UND II) BENZOESÄUREESTERN BEI DER UMSETZUNG VON BENZOYLPEROXYD MIT STICKSTOFFDIOXYD^{a)}

Temp. °C	Reaktions- zeit, Std.	Reaktions- bedingung ^{b)}	Nitro- benzol	Nitrotoluol		
				<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
I)						
60	260	A	1.4	0.26	2.4	0.08
80	50	A	3.1	0.58	4.02	0.25
80	50	B	0	0.016	0.21	0.16
80	50	C	1.1	—	—	—
100	5	A	2.8	0.66	2.04	0.10
100	5	C	1.1	1.37	4.07	0.22
Temp. °C	Reaktions- zeit, Std.	Reaktions- bedingung ^{b)}	Benzoe- säure- phenyl- ester	Benzoessäureester von Kresolen		
				<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -
II)						
60	260	A	4.3	5.3	1.5	3.9
80	50	A	7.5	6.9	2.2	4.7
80	50	C	2.3	—	—	—
100	5	A	9.5	10.9	3.4	11.6
100	5	C	2.0	—	—	—

a) Die Ausbeute, %, bezogen auf Peroxyd. Die Umsetzungen wurden im Einschlußrohr in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Benzoylperoxyd 0.62 mMol, Stickstoffdioxid 0.33 mMol.

b) Reaktionsbedingung A: In einer Mischung von 3 ml Toluol und 3 ml Benzol; B: Kein Benzoylperoxyd in einer Mischung von 3 ml Toluol und 3 ml Benzol; C: In reinem Toluol 6 ml.

TABELLE 3. ISOMEREN-VERHÄLTNISSE DER NITROTOLUOLE UND DIE RELATIVE REAKTIVITÄT DES TOLUOLS BEI DER NITRIERUNG IM SYSTEM BENZOYLPEROXYD-STICKSTOFFDIOXYD

Temp. °C	Nitrotoluole Isomeren-Verhältnisse, %			$k_{\text{PhCH}_3}/k_{\text{PhH}}$
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	
60	9 ^{b)}	88 ^{b)}	3 ^{b)}	2.30 ^{b)}
80	13	85	2	2.70
100	24 ^{b)}	73 ^{b)}	3 ^{b)}	1.95 ^{b)}

a) Die Konzentration des Stickstoffdioxids war 0.33 mMol/6 ml Lösung.

b) Ohne Korrektur mit dem Nitrotoluol, der bei der Umsetzung von Toluol mit Stickstoffdioxid bei Abwesenheit vom Peroxyd gebildet wird.

TABELLE 4. ISOMEREN-VERHÄLTNISSE DER BENZOESÄUREESTER VON KRESOLEN UND DIE RELATIVE REAKTIVITÄT DES TOLUOLS BEI DER BENZOYLOXYLIERUNG IM SYSTEM BENZOYLPEROXYD-STICKSTOFFDIOXYD

Temp. °C	Benzoessäureester von Kresolen Isomeren-Verhältnisse, %			$k_{\text{PhCH}_3}/k_{\text{PhH}}$
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	
60	54	13	33	2.96 ^{b)}
80	50	16	34	3.16
100	42	13	45	4.12

a) Die Konzentration des Stickstoffdioxids war 0.33 mMol/6 ml Lösung.

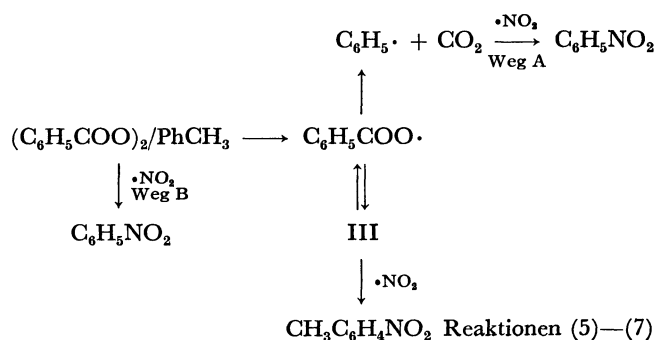
b) Ohne Korrektur mit dem Benzoessäurephenylester, der aus Benzoyloxyd allein in 2.0—2.4% Ausbeute gebildet wird.

dem $(o+p)/(m)$ von Benzoessäureestern übereinstimmen und die relative Reaktivität des Toluols zu Benzol in beiden Substitutionen dieselbe sein.

Die Umsetzungen wurden im Einschlußrohr im Vakuum oder in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt, und die Ergebnisse sind in den Tabellen 1—4 wiedergegeben. In Gas-Chromatogramm findet man die Produkte in der Reihenfolge: Lösungsmittel, Benzaldehyd, Benzylalkohol, Nitrobenzol, eine unbekannte Verbindung, *o*-, *m*-, und *p*-Nitrotoluole, Biphenyl und Methylbiphenyle, und Benzoessäureester von Phenol und Kresolen. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, wird Nitrobenzol auch bei Abwesenheit von Benzol gebildet. Phenyl-Radikal aus dem Peroxyd kann durch Kombination mit Stickstoffdioxid Nitrobenzol geben. Durch dieses Nitrobenzol muß die Ausbeute bei der Umsetzung in der Benzol-Toluol-Mischung korrigiert werden.

Bei der Konzentration vom Stickstoffdioxid 0.01—0.1 ml/6 ml Lösung nimmt die Ausbeute an Nitrobenzol und auch an Nitrotoluolen mit der Konzentration des Stickstoffdioxids zu, d.h. die Reaktion (6) bestimmt die Geschwindigkeit der Bildung der Nitrotoluole. Stickstoffdioxid ist unter diesen Bedingungen wahrscheinlich nicht wirksam genug als Radikal-Abfänger. Die Isomeren-Verhältnisse müssen infolgedessen von dem Standpunkt aus verwertet werden, daß die Reaktion (5) eine rapide umkehrbare Reaktion ist. Das gilt auch bei der Verwertung der relativen Reaktivität des Toluols. Bei der Konzentration des Stickstoffdioxids höher als 0.1 ml/6 ml Lösung wurde die Ermittlung von Nitroaromen durch Nebenprodukte, Benzaldehyd und Benzylalkohol, erschwert und wir mußten darauf verzichten, unter den Bedingungen die Umsetzung durchzuführen, in denen die Hinreaktion (5) die Geschwindigkeit bestimmt.

In der Tabelle sieht man weiter einen deutlichen Unterschied zwischen den Zunahmen der Ausbeute an Nitrobenzol und an Nitrotoluolen: Nitrobenzol nimmt ca. 10 mal so viel zu mit der Zunahme des Stickstoffdioxids, während Nitrotoluole ca. 2 mal so viel zunehmen. Wenn Nitrobenzol durch die Kombination von Stickstoffdioxid und Phenyl-Radikal gebildet wird (Weg A), muß die Zunahme der Ausbeute an Nitrobenzol genau so groß oder kleiner sein wie die von Nitrotoluolen je nachdem, ob die Reaktion (5) geschwindigkeitsbestimmend ist oder ob es eine umkehrbare Reaktion ist. Die Ergebnisse sind diesen Vorstellungen entgegen, das hat zur Folge, daß Nitrobenzol auch auf einem anderen Weg B gebildet wird. Es



scheint doch sehr gut möglich, daß der Weg B über Phenyl-Kation läuft.

Beim Umsetzen des Toluols allein mit Stickstoffdioxid von der Konzentration 0.01 ml/6 ml Lösung werden Nitrotoluole in einer Ausbeute von 0.4% gebildet, deren Isomeren-Verhältnisse bei 80°C *o*/*m*/*p*=4/53/43 sind. Wenn aber Benzoylperoxyd zugestzt wird, steigt die Ausbeute 10 mal so hoch und die Isomeren-Verhältnisse wechseln in die *m*-Orientierung (*o*/*m*/*p*=13/85/2). In der Berechnung haben wir den Effekt von Nitrotoluolen, die bei Abwesenheit vom Peroxyd gebildet werden, vernachlässigt. Die Isomeren-Verhältnisse liegen sehr nahe denen der Tritylierung (*o*/*m*/*p*=10/81/9).²⁾ Die Ausbeute der Nitroaromate waren aber wesentlich kleiner (6–14%).

Die Benzoyloxylierung des Toluols bei 80°C (*o*/*m*/*p*=50/16/34) verläuft wie bei der Umsetzung vom Benzoylperoxyd in Gegenwart von Kupfer(II)chlorid⁷⁾ (*o*/*m*/*p*=56/18/26) bzw. in Gegenwart von Jod⁸⁾ (*o*/*m*/*p*=53/16/31).

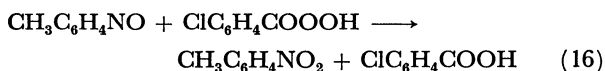
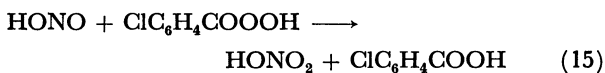
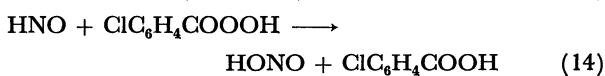
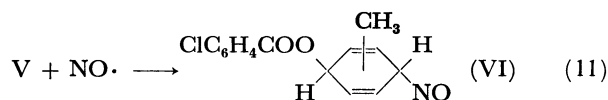
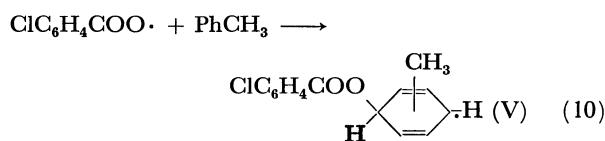
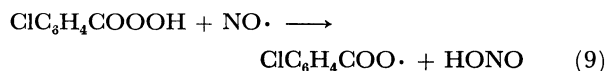
Die relative Reaktivität des Toluols bei der Nitrierung, 2.0–2.7, kann mit der bei der Benzoyloxylierung, 3.0–4.1, mit der bei der Benzoyloxylierung im System Benzoylperoxyd-Kupfer(II)chlorid,⁷⁾ 2.51, bzw. im System Peroxyd-Jod,⁸⁾ 2.85, und mit der bei Tritylierung,²⁾ 2.82, verglichen werden. Diese Ergebnisse können am besten mit dem Schema der Reaktionen (4)–(8) erklärt werden.

Die Ausbeute an Nitroaromaten relativ zu Benzoesäureester 6/19 bei 80°C zeichnet sich als die relative Geschwindigkeit der Reaktion (7) zu (8) aus. Die Reaktion im System Benzoylperoxyd-Stickstoffdioxid ist in dem Sinne von Bedeutung, daß sie die Nitrierung und die Benzoyloxylierung über ein gemeinsames Zwischenproduct III veranlaßt.

System *p*-Chlorperoxybenzoesäure-Stickstoffoxyd

Die radikalische *m*-Nitrierung in besserer Ausbeute findet man im System Peroxybenzoesäure-Stickstoffoxyd. Hydroperoxyde wie *t*-Butylhydroperoxyd und Peroxybenzoesäure können durch Stickstoffoxyd zersetzt werden.⁹⁾ Wenn *p*-Chlorperoxybenzoesäure durch Stickstoffoxyd zersetzt wird, wird *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal frei gesetzt (Reaktion(9)), das sich dann an den aromatischen Doppelbindungen anlagert. In Gegenwart von Stickstoffoxyd-Überschuß wird das Aroyloxy-cyclohexadienyl-Radikal von Stickstoffoxyd abgefangen. Das Nitroso-Addukt VI kann auf zwei Wege zerfallen: Es entstehen Nitrosoaromate und Chlorbenzoesäure einerseits (Reaktion (12)) und Chlorbenzoesäureester und HNO (falls vorhanden) andererseits (Reaktion (13)). Obwohl die Nitroso-Verbindung an sich ein Radikal-Abfänger ist, wird sie

leicht durch Peroxycarbonsäure in die Nitro-Verbindung übergeführt.



Die Oxydation des Nitrosobenzols zum Nitrobenzol durch Peroxycarbonsäure ist gut untersucht worden.¹⁰⁾ Bei höheren Temperaturen wie z.B. 50°C läuft die Oxydation zum Nitrobenzol quantitativ. Auf diese Weise oxydiert *p*-Chlorperoxybenzoesäure Nitrosobenzol bei 50°C sehr schnell ($\tau_{1/2}$ 30 Min.). Bei niedrigen Temperaturen wird aber *p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin erzeugt.¹⁰⁾ Die Oxydationsgeschwindigkeiten der isomeren Nitrosoaromaten zu Nitroaromaten sind verschieden voneinander, und dieser Unterschied kann einen Fehler in der Ermittlung der Isomeren-Verhältnisse und auch in der relativen Reaktivität herbeiführen. Um diesen Fehler möglichst zu unterdrücken, ließen wir die Reaktionsmischung nach dem Einleiten des Stickstoffoxyds eine halbe Stunde bei 50°C oder höheren Temperaturen stehen, damit die Oxydation der Nitroso-Verbindung vervollständigt wird.

Die Umsetzung wurde auf folgender Weise durchgeführt: Man leitet in die Lösung von *p*-Chlorperoxybenzoesäure in Toluol oder dessen Mischung in Stickstoff-Atmosphäre in 15 Minuten einen Überschuß Stickstoffoxyd bei 20–80°C. Man hält die Mischung eine weitere halbe Stunde unter Stickstoff-Leitung bei 50°C oder höheren Temperaturen. Die Produkte wurden nach der Gas-Chromatographie ermittelt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 aufgestellt.

Man findet im Chromatogramm außer Nitrobenzol und Nitrotoluole nur wenig Benzaldehyd (~4%), keinen Benzylalkohol, Spuren von *p*-Nitrochlorbenzol und Biphenylen, und keine *p*-Chlorbenzoesäureester von Phenolen: Die Umsetzung von Peroxybenzoesäure mit Stickstoffoxyd verläuft viel einfacher als die vom Benzoylperoxyd mit Stickstoffdioxid. *p*-Chlorbenzoyloxy-Radikal lagert sich an die aromatische Doppelbindung genau so an wie das nicht substituierte Benzoyloxy-Radikal, wenn man die Reaktivität des

7) M. E. Kurz und P. Kovacic, *J. Org. Chem.*, **33**, 1953 (1968).

8) S. Hashimoto, W. Koike, und M. Yamamoto, gelesen vor der 10. Diskussionstagung der Chemischen Gesellschaft, Japan, über Organische Radikalische Reaktion, Osaka, Oktober 1969, Vordruck S. 17.

9) J. R. Shelton und R. F. Kopczewski, *J. Org. Chem.*, **32**, 2908 (1967).

10) J. H. Boyer und S. E. Ellzey, Jr., ebenda **24**, 2038 (1959); E. Koubek, ebenda, **28**, 2157 (1963).

TABELLE 5. AUSBEUTE AN NITROAROMATEN IM SYSTEM *p*-CHLORPEROXYBENZOE SäURE-STICKSTOFFOXYD^{a)}

Reakt. Nr.	Temp. °C	Peroxy-carbon-säure, umgesetzt %	Nitrotoluol						
			Nitrobenzol		mg			Gesam. mMol	Ausb. auf Peroxycarbon-säure, %
			mg	mMol	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -		
1	20	100 ^{b)}	41.9	0.341	7.52	117.2	0	0.91	44
2	20	60 ^{c)}	30.6	0.249	9.30	77.8	0	0.64	49
3	50	93 ^{d)}	30.2	0.245	12.9	68.0	0	0.59	31
4	50	84 ^{d)}	26.4	0.215	9.1	62.0	0	0.52	29
5	80	100 ^{d)}	14.4	0.117	5.6	18.4	0	0.175	10
6	80	100 ^{d)}	15.7	0.128	8.6	22.1	0	0.224	12

- a) Die Umsetzungen wurden in Stickstoff-Atmosphäre mit ca. 3 mMol *p*-Chlorperoxybenzoesäure in einer Mischung von 15 ml Benzol und 15 ml Toluol durchgeführt. Man leitet Stickstoffoxyd 30 mMol in 15 Minuten.
 b) Nach dem Einleiten von Stickstoffoxyd hält man die Mischung eine halbe Stunde bei 70°C.
 c) Nach dem Einleiten von Stickstoffoxyd hält man die Mischung eine halbe Stunde bei 50°C.
 d) Nach dem Einleiten von Stickstoffoxyd hält man die Mischung eine halbe Stunde bei der Reaktionstemperatur.

TABELLE 6. ISOMEREN-VERHÄLTNISSE DER NITROTOLUOLE UND RELATIVE REAKTIVITÄT DES TOLUOLS BEI DER NITRIERUNG IM SYSTEM *p*-CHLORPEROXYBENZOE SäURE-STICKSTOFFOXYD

Reakt. Nr.	Isomeren-Verhältnisse, %			$k_{\text{PhCH}_3}/k_{\text{PhH}}$
	<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -	
1	6.0	94.0	0	3.19
2	10.6	89.4	0	3.05
3	15.9	84.1	0	2.89
4	12.8	87.2	0	2.90
5	23.4	76.6	0	1.78
6	28.0	72.0	0	2.09

Radikals aus der Orientierung bei Tritylierung entnimmt.²⁾ Die Nitrierung im System Peroxybenzoesäure-Stickstoffoxyd läuft *m*-orientierend. Wenn man die Möglichkeit in Betracht zieht, daß zwei bis drei Mole Peroxycarbonsäure je nach dem Ablauf der Reaktion (15) verbraucht werden, dürfte die oberflächliche Ausbeute von 30–50% bei 20–50°C befriedigend hoch sein. Auf Grund der Produkten-Analyse scheint die Reaktion (13) nicht merklich abzulaufen. Das kommt wahrscheinlich aus der unbeständigen Natur von HNO her: die Stabilität des Endproduktes aus dem Addukt VI übt eine entscheidende Wirkung auf den Verlauf der Reaktion aus.

Die Isomeren-Verhältnisse von Nitrotoluolen (*o*/*m*/*p*=15/85/0) bei 50°C stimmen mit denen bei der Nitrierung im System Benzoylperoxyd-Stickstoffdioxid (*o*/*m*/*p*=13/85/2) überein. So ist auch das Verhältnis mit der relativen Reaktivität des Toluols, 2.90, zu der bei der Benzoyloxylierung im System Benzoylperoxyd-Kupfer(II)chlorid,⁷⁾ 2.51, und zu der bei der Tritylierung,²⁾ 2.82. Daß die Isomeren-Verhältnisse und die relative Reaktivität des Toluols mit der Temperatur-Erhöhung ausgeglichen zu werden scheinen, ist sehr auffallend. Weil es noch nicht bestimmt wurde, daß die Reaktion (10) die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Nitrierung ist, kann man darüber noch nicht diskutieren.

Die aromatische *m*-Substitution nach dem Mechanismus wie die Reaktionen (1) bis (3) ist sehr selten berichtet worden, außer der Tritylierung^{1,2)} und der

radikalischen *m*-Nitrierung in dieser Arbeit. Ein Beispiel in der elektrophilen Substitution haben Kovacic und andere¹¹⁾ bei der *m*-Aminierung mitgeteilt. Ein anderes Beispiel einer vielleicht radikalischen Reaktion wurde von Heslop und Robinson¹²⁾ gezeigt, wo Anisol durch eine saure Mischung von Wasserstoffperoxyd-Salpetrigsäure in 2-Nitro-4-methoxy-phenol übergeführt wird und Toluol in Nitrotoluol verwandelt wird, die Struktur des letzteren allerdings nicht geklärt wurde.

Beschreibung der Versuche

a) *Nitrierung und Benzoyloxylierung im System Benzoylperoxyd-Stickstoffdioxid.* Die Reaktion wurde im Einschlußrohr im Vakuum oder in Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Man stellt Stickstoffdioxid durch Erhitzen von Bleinitrat im Stickstoff-Strom dar und sammelt es als Abfall bei der Temperatur vom festen Kohlenstoffdioxid-Methanol. Man ermittelt die Menge an Stickstoffdioxid aus dessen Volumen im flüssigen Zustand bei –9°C und destilliert das Oxyd in die Lösung vom Benzoylperoxyd in Toluol oder dessen Mischung im Vakuum ein und schließt die Mischung im Vakuum oder in Stickstoff-Atmosphäre ein.

Die Bestimmung von Nitrobenzol, *o*-, *m*-, und *p*-Nitrotoluolen erfolgte mit der Gas-Chromatographie an Kolonne Apiezon L 25% auf Shimalite, 3 m, bei 155°C mit Helium 15 ml/15 Sek oder an Kolonne UCON-Öl LB550-X auf C-22 (mit Salzsäure gewaschen und erhitzt), 3 m, bei 185°C mit Helium 15 ml/8 Sek. Der innere Standard war *p*-Nitrochlorbenzol.

Die Ermittlung von Benzoesäureestern von Phenolen wurde auch gas-chromatographisch an Kolonne Apiezon L auf Shimalite bei 215°C durchgeführt.

Die Reaktionsmischung wäscht man zunächst mit Alkali so lange, bis die wäßrige Lösung sich nicht mehr orange färbt, und dann mit Wasser, und man bringt die neutrale Lösung zur Bestimmung von Benzoesäureestern. Für die Analyse der Nitro-Verbindungen destilliert man die neutrale Lösung mit Wasserdampf ab und nimmt das Destillat in Methylenchlorid auf.

b) *Nitrierung im System p-Chlorperoxybenzoesäure-Stickstoffoxyd.*

11) P. Kovacic, C. T. Goralski, J. J. Hiller, Jr., J. A. Levsky, und R. M. Lange, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1261 (1965); P. Kovacic und J. A. Levsky, ebenda, **88**, 1000 (1966); P. Kovacic und A. K. Harrison, ebenda, **89**, 32 (1967).

12) R. B. Heslop und P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1271.

Man stellt Stickstoffoxyd aus Kaliumjodid und Salpetrigesäure in 50%iger Schwefelsäure her und wäscht mit konz. Schwefelsäure und dann mit Alkali und trocknet bei der Temperatur vom festen Kohlenstoffdioxid-Methanol. Zu einer Mischung aus 15 ml Benzol und 15 ml Toluol gibt man 3 mMol durch Sublimation gereinigte *p*-Chlorperoxybenzoesäure, Schmp. 123°C (Zers.) im Einschlußrohr, und leitet in die Lösung in Stickstoff-Atmosphäre einen Überschuß Stickstoffoxyd, 30 mMol, in einer Geschwindigkeit von 2 mMol/Minute ein. Nach dem Einleiten des Stickstoffoxyds spült

man die Mischung durch Durchleiten von Stickstoff und hält die Mischung eine halbe Stunde bei 50°C oder bei der Reaktionstemperatur. Dann bestimmt man titrimetrisch den Überschuß von Peroxycarbonsäure, wäscht die Mischung mit Alkali und destilliert mit Wasserdampf ab, um die Nitro-Verbindungen zu reinigen.

Die Ermittlung der Nitro-Verbindungen erfolgte gaschromatographisch wie oben beschrieben. Der innere Standard war *o*-Dichlorbenzol.
