

1-Nitro-2,2-diphenyl-äthylen (XIV): 1.8 g *Benzophenonimin* (0.01 Mol) wurden mit etwa 3 g *Nitromethan* (0.05 Mol) 2 Stdn. im Wasserbad erhitzt, dann wurde überschüssiges Nitromethan unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand erstarrte beim Erkalten kristallin. Die Substanz wurde durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Ausb. 1.5 g (68 % d. Th.), Schmp. 87°, gelbe Nadeln⁴⁾.

$C_{14}H_{11}O_2N$ (225.2) Ber. N 6.22 Gef. N 6.43

1-Nitro-2,2-bis-[p-dimethylamino-phenyl]-äthylen (XV): 2.67 g *Auramin-Base* (0.01 Mol) wurden mit etwa 3 g *Nitromethan* (0.05 Mol) 3 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüss. Nitromethans unter vermindertem Druck wurde der Rückstand durch Reiben und Kühlen zur Kristallisation gebracht. Aus Methanol fielen feine, tiefrote Kristalle vom Schmp. 173° in einer Ausbeute von 1.85 g (61 % d. Th.) an.

$C_{18}H_{21}O_2N_3$ (311.4) Ber. C 69.43 H 6.80 N 13.50 Gef. C 69.66 H 6.98 N 13.56

GERHARD GEISELER und FRIEDRICH ASINGER

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, VII¹⁾

ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER AMINOLYSEGESCHWINDIGKEIT ISOMERER n-OCTADECYLCHLORIDE VON DER STELLUNG DES CHLORS IN DER MOLEKEL

Aus der Organischen Abteilung der Leuna-Werke
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle
(Eingegangen am 23. Mai 1957)

Bei der Aminolyse isomerer n-Octadecylchloride mit überschüssigem Cyclohexylamin im homogenen System reagiert das primäre Chlorid bei 90° etwa 270mal schneller als die sekundären Chloride mit Stellung des Chloratoms am C-Atom 4 und 7. Nur das sekundär gebundene Chloratom in Stellung 2 wird etwa dreimal schneller ausgetauscht als die anderen weiter innenständigen Chloratome.

In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in geradkettigen höhermolekularen Paraffinkohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Stellung allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten folgt²⁾. In allen

⁴⁾ R. ANSCHÜTZ und A. HILBERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 1856 [1921]; **57**, 1697 [1924].

¹⁾ VI. Mitteil.: F. ASINGER, G. GEISELER und P. LAUE, Chem. Ber. **90**, 485 [1957].

²⁾ Vgl. F. ASINGER und H. ECKOLDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 579 [1943] (I. Mitteil.), G. GEISELER und F. ASINGER, Chem. Ber. **89**, 1100 [1956] (II. Mitteil.), F. ASINGER, G. GEISELER und H. ECKOLDT, ebenda **89**, 1233 [1956] (III. Mitteil.), G. GEISELER und F. ASINGER, ebenda **89**, 2773 [1956] (IV. Mitteil.), F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, ebenda **90**, 114 [1957] (V. Mitteil.).

bisher untersuchten Fällen ergab sich, daß die primären Isomeren sehr viel schneller reagieren als die sekundären und daß diese mit Ausnahme des 2-Isomeren sich kaum oder nur geringfügig in ihrer Reaktionsfähigkeit unterscheiden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrolyse isomerer Carbonsäurechloride und bei Umsetzungen stellungsisomerer Ketone (Oxim- und Semicarbazonbildung, BAEYER-VILLIGER-Reaktion) war zu erkennen, daß die relativen Unterschiede sowohl auf eine Änderung in der Aktivierungsenergie als auch auf eine Änderung des Häufigkeitsfaktors zurückgehen. Bei der Hydrolyse der Sulfochloride hingegen, die verhältnismäßig langsam verläuft, werden die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten nur von den verschiedenen großen Aktivierungsenergien verursacht.

Ganz besonders groß ist der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit des primären und der sekundären Isomeren bei der Aminolyse der höhermolekularen Monohalogenalkane mit Cyclohexylamin. Hier müßte sich der Einfluß der ARRHENIUSschen Parameter ganz besonders deutlich zeigen.

Die erstmals an Hand der stellungsisomeren Hexadecylbromide erzielten Resultate³⁾ zeigten, daß n-Hexadecyl-(1)-bromid etwa 50 mal schneller reagiert als das 2-Isomere und 100 mal schneller als die übrigen isomeren sekundären Monobromide. Ähnliche Verhältnisse wurden bei orientierenden Versuchen an Hand von Hexadecylchloriden festgestellt. In keinem Falle wurde damals aber die Temperaturabhängigkeit der Aminolyse ermittelt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen allgemein klärender Art zum Problem der Substitutionsverhältnisse bei den Paraffinkohlenwasserstoffen, über die in der nachfolgenden VIII. Mitteil. berichtet wird, wurde die Aminolyse stellungsisomerer n-Octadecylchloride nochmals, diesmal jedoch bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

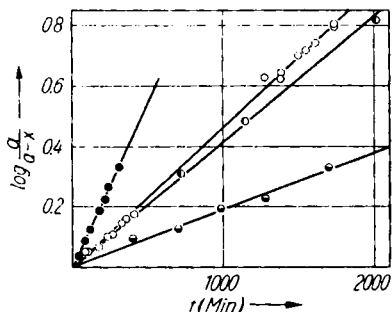
Die Chloride wurden aus den entsprechenden Alkoholen durch Behandlung mit Thionylchlorid hergestellt, während die ihnen zugrunde liegenden sekundären Alkohole durch Grignard-Synthese aus den entsprechenden Alkylchloriden und Aldehyden synthetisiert wurden. Die Aminolyse erfolgte unter denselben Bedingungen wie in der I. Mitteil. in reinem, unverdünntem Cyclohexylamin, und zwar im Temperaturbereich von 90–110°. Noch höhere Temperaturen wurden nicht gewählt, um Fehlresultate durch eventuelle Abspaltung von HCl aus den sekundären Chloriden zu vermeiden. (Die sekundären Chloride zeigen bei Temperaturen oberhalb von 120° über die lange Dauer der kinetischen Untersuchung Dehydrochlorierung in feststellbarem Maße.)

Infolge des hohen Aminüberschusses konnte die Geschwindigkeitskonstante nach der Gleichung 1. Ordnung berechnet werden, wie aus Abbild. 1 hervorgeht. Die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zeigt Tab. 1.

Aus den Meßergebnissen folgt, daß das primäre Chlorid bei 90° 89 mal schneller als das 2-Isomere reagiert und 270 mal schneller als die Chloride, deren Chlor sich

³⁾ F. ASINGER und H. ECKOLDT, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 579 [1943].

am C-Atom 4 und 7 befindet. In Abbild. 2 ist der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen. Wie man sieht,



Abbild. 1.

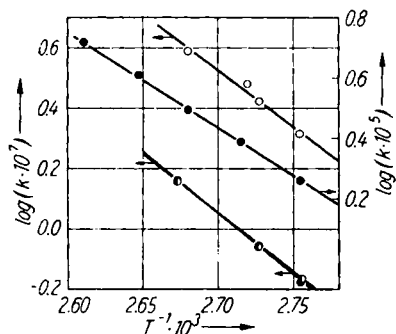
Aminolysegeschwindigkeit isomerer Octadecylchloride mit Cyclohexylamin bei verschiedenen Temperaturen

- Octadecyl-(1)-chlorid bei 105°
- Octadecyl-(1)-chlorid bei 90°
- ◐ Octadecyl-(7)-chlorid bei 101°
- ◑ Octadecyl-(4)-chlorid bei 90°

Tab. 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Aminolyse isomerer Octadecylchloride mit Cyclohexylamin ($k \text{ sec}^{-1}$)

Octadecyl-(1)-chlorid						Octadecyl-(4)-chlorid			
Temp.	90°	95°	100°	105°	110°	Temp.	90°	94°	101°
$k \cdot 10^5$	1.83	2.44	3.12	4.09	5.27	$k \cdot 10^7$	0.680	0.877	1.44
Octadecyl-(2)-chlorid						Octadecyl-(7)-chlorid			
Temp.	90°	94°	95°	100°		Temp.	90°	94°	101°
$k \cdot 10^7$	2.06	2.63	3.07	3.90		$k \cdot 10^7$	0.673	0.873	1.45

folgt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der ARRHENIUSschen Gleichung. Die graphisch ermittelten Parameter E und $\log A$ sowie die mit ihrer Hilfe errechneten Geschwindigkeitskonstanten bei 90° zeigt Tab. 2.



Abbild. 2.

Temperaturabhängigkeit der Aminolysegeschwindigkeit isomerer Octadecylchloride mit Cyclohexylamin

- Octadecyl-(1)-chlorid
- Octadecyl-(2)-chlorid
- ◐ Octadecyl-(4)-chlorid
- ◑ Octadecyl-(7)-chlorid

Tab. 2. Aminolyse isomerer Octadecylchloride mit Cyclohexylamin ($k \text{ sec}^{-1}$)

Chlorid	$k_{90} \cdot 10^5$	$\log_{10} A$	$E \text{ (kcal)}$
Octadecyl-(1)-	1.82	4.20	14.8
Octadecyl-(2)-	0.0211	4.03	17.7
Octadecyl-(4)-	0.00684	3.79	18.1
Octadecyl-(7)-	0.00668	3.95	18.4

Wie zu ersehen ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Stellung des Chlors in der Molekel nur durch die Aktivierungswärme beeinflusst, während die Häufigkeitsfaktoren innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen konstant bleiben. Diese Feststellung erhärtet die bereits früher ausgesprochene Vermutung, daß sterische Merkmale bei der Reaktion funktioneller Gruppen in Abhängigkeit von der Stellung in Paraffinketten bei sehr langsamen Reaktionen kaum oder nur wenig, bei schnell verlaufenden jedoch deutlich feststellbar in Erscheinung treten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

n-Octadecyl-(1)-chlorid: Octadecylalkohol wurde mit Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Das rohe Chlorid wurde i. Vak. destilliert (Sdp._{0.7} 140°) und durch chromatographische Fraktionierung über Silicagel⁴⁾ einer Feinreinigung unterworfen. Das reine Chlorid war durch folgende Kennzahlen charakterisiert:

Cl-Gehalt 12.30 % (ber. 12.27), n_D^{20} 1.4520 (Lit.: 1.4525), Schmp. 18.3° (Lit.: 18°).

n-Octadecyl-(2)-chlorid: Durch Grignard-Synthese wurde aus *n*-Hexadecylchlorid und Acetaldehyd mit 85-proz. Ausbeute *n-Octadecanol-(2)* erhalten, der rohe Alkohol siedete von 150–155°/1.3 Torr, Schmp. 45–50°. Durch Umsetzen mit Thionylchlorid wurde mit 66-proz. Ausbeute das *n-Octadecyl-(2)-chlorid* gewonnen. Durch chromatographische Reinigung konnte das Chlorid mit einem Reinheitsgrad von 96% erhalten werden. Ein Gehalt von 2–5% des nicht umgesetzten Alkohols im Chlorid stört nicht, wie eigens dazu durchgeführte Versuche gezeigt haben. Sdp.₂ 165°, n_D^{20} 1.4507, Cl-Gehalt 11.76 % (ber. 12.27).

n-Octadecyl-(4)-chlorid wurde entsprechend durch Grignard-Synthese aus *n-Tetradecylchlorid* und *n-Butyraldehyd* (der rohe Alkohol siedete bei 155°/0.5 Torr; Ausb. 75% d. Th.) und nachfolgende Chlorierung mit Thionylchlorid erhalten. Ausb. 76% d. Th.; Sdp._{0.30} 130°; n_D^{20} 1.4505; Schmp. –1°; Cl-Gehalt 11.38 % (ber. 12.27).

n-Octadecyl-(7)-chlorid: Der durch Grignard-Synthese aus *n-Hexylchlorid* und *n-Dodecanal* erhaltene rohe Alkohol (Ausb. 85% d. Th.) wurde mit Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt. *n-Octadecyl-(7)-chlorid*, Ausb. 82% d. Th.; Sdp._{0.05} 107–110°; Schmp. +0.5°; n_D^{20} 1.4502; Cl-Gehalt 11.79 % (ber. 12.27).

⁴⁾ G. GEISELER, H. HEROLD und F. RUNGE, Erdöl u. Kohle 7, 357 [1954].