

Dichlormonoxid/Trifluormethansulfonsäureanhydrid – ein hochreaktives Chlorierungsagens¹⁾

Franz Effenberger*, Ulrich Kussmaul und Klaus Huthmacher

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. Juli 1978

Dichlormonoxid (**1**) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (**2**) bilden bei tiefen Temperaturen ein sehr reaktives Chlorierungsagens, das Chlor-trifluormethansulfonat (**3**) enthält und in Phosphoroxidchlorid als Lösungsmittel die Chlorierung auch stark deaktivierter Aromaten bewirkt. Hierbei wirkt Phosphoroxidchlorid als wasserentziehende Spezies, die die bei der Chlorierung freiwerdende Trifluormethansulfinsäure wieder in das Anhydrid **2** überführt, so daß bereits 20–30 Mol-% **2**, bezogen auf **1**, zu optimalen Ausbeuten führen. Der hohe *ortho*-Anteil bei der Chlorierung von Benzonitril wird über eine intermediäre Additionsverbindung **6a** gedeutet. Das neue Chlorierungsagens ist den „positiven“ Halogenierungsmitteln zuzuordnen.

Dichlorine Monoxide/Trifluoromethanesulfonic Anhydride – a Highly Reactive Chlorination Agent¹⁾

The reaction of chlorine oxide (**1**) with trifluoromethanesulfonic anhydride (**2**) at low temperatures yields a highly reactive chlorinating agent. This, containing chlorine trifluoromethanesulfonate (**3**), effects chlorination of deactivated aromatics in phosphorus oxychloride as the solvent. Trifluoromethanesulfonic acid, set free in the course of the chlorination, is reconverted to the anhydride **2** by phosphorus oxychloride; thus, 20–30 mol-% of **2** are sufficient for optimum yield. The high *ortho* fraction in the chlorination of benzonitrile is rationalized in terms of an intermediate addition compound **6a**. The new chlorinating agent can be classified as a “positive halogenating species”.

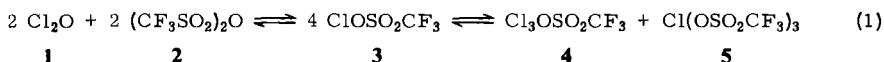
Bei Untersuchungen über neue Bromierungsagentien hatte sich ein Gemisch aus Silber-trifluormethansulfonat und Brom, bei dem die intermediäre Bildung von Brom-trifluormethansulfonat als elektrophiles Agens postuliert wurde, als sehr reaktiv erwiesen²⁾. In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Versuche zur Darstellung von Chlor-trifluormethansulfonat (**3**) und seine Verwendungsmöglichkeit bei der Chlorierung deaktivierter Aromaten.

Von den Halogen-trifluormethansulfonaten war bis vor kurzem nur die Iodverbindung, IOSO_2CF_3 , bekannt³⁾, die durch Umsetzung von Iod-tris(trifluormethansulfonat)^{3,4)} mit der berechneten Menge Iod bei 125°C dargestellt wurde. In einer eben erschienenen Mitteilung⁵⁾ wurde nun auch die Bildung von **3** aus Trifluormethansulfinsäure und Chlorfluor bei –78°C beschrieben.

Da **3** als gemischtes Anhydrid der unterchlorigen Säure und der Trifluormethansulfinsäure aufzufassen ist, erschien uns seine Darstellung aus den Anhydriden beider Säuren erfolgversprechend. Die Umsetzung äquimolarer Mengen Dichlormonoxid (**1**) mit Trifluormethansulfinsäureanhydrid (TFMSA) (**2**) bei –80°C ergibt als Reaktionsprodukte zwei in der Kälte nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, deren Elementaranalysen

den formalen Zusammensetzungen $\text{Cl}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ (**4**) (für die dunkelrote spezifisch leichtere Phase) und $\text{Cl}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ (**5**) (für die hellrote spezifisch schwerere Phase) entsprechen.

Ausführliche Untersuchungen haben gezeigt, daß Halogen-fluorsulfonate sehr leicht unter Änderung der Oxidationsstufe des Halogens disproportionieren^{6, 7)}. Nimmt man für Halogen-trifluormethansulfonate eine analoge Disproportionierung an, so lassen sich unsere Befunde bei der Umsetzung von **1** mit **2** durch die Gleichgewichte (1) deuten.



Die Lage dieser Gleichgewichte ist offensichtlich sehr temperaturabhängig. Läßt man auf -40°C erwärmen, so entsteht eine homogene Phase, die wahrscheinlich wesentliche Mengen an **3** enthält. Hinweise für die Richtigkeit der angenommenen Disproportionierung bei Temperaturen $\leq -80^\circ\text{C}$ ergaben ESCA-Untersuchungen, die – bedingt durch die geringe Stabilität der Disproportionierungsprodukte – nicht immer reproduzierbar sind. Ein schwaches Signal, das nur in der hellroten Phase **5** beobachtet wurde, kann einer Cl^{3+} -Spezies zugeordnet werden. Ein intensiveres Signal, das dem Cl^+ zukommen dürfte und das auch für Dichlormonoxid (**1**) beobachtet wird, wurde in beiden Phasen **4** und **5** gefunden. Die beiden Signale unterscheiden sich um 6 eV⁸⁾.

Für das eindeutige Vorliegen von **3** und die Verschiebung der Gleichgewichte (1) bei Temperaturerhöhung nach links sprechen folgende Befunde:

1. Das Raman-Spektrum des Reaktionsgemisches in Phosphoroxidchlorid als Lösungsmittel (bei Raumtemperatur) zeigt Banden bei 637 und 674 cm^{-1} , die dem Dichlormonoxid (**1**) zuzuordnen sind⁹⁾, und eine sehr intensive Bande bei 698 cm^{-1} , die für das Vorliegen von Chlor-trifluormethansulfonat (**3**) spricht. Für die reine, nicht in Phosphoroxidchlorid gelöste Verbindung **3** wird eine Bande bei 688 cm^{-1} angegeben⁵⁾. Die zusätzliche Charakterisierung über $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren wie bei dem nach Lit.⁵⁾ beschriebenen Verfahren war in unserem Falle nicht möglich, da Trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**2**) praktisch übereinstimmende chemische Verschiebungen zeigt.

2. Im Gegensatz zu der in Lit.⁵⁾ angegebenen Möglichkeit läßt sich reines **2** bei dem von uns gewählten Syntheseweg nicht durch Entfernen eines Reaktionspartners aus dem Gleichgewicht gewinnen; bei Temperaturerhöhung und Arbeiten im Vakuum wird **1** als flüchtigste Komponente dem Gleichgewicht entzogen und **2** verbleibt als Rückstand.

Ziel unserer Untersuchungen war es, möglichst reaktive Agentien zur Chlorierung desaktivierter Aromaten zu entwickeln. Wir untersuchten deshalb zunächst das Reaktionsverhalten der aus **1** und **2** bei -80°C erhaltenen Chlorierungsagentien **4** bzw. **5** mit Nitrobenzol unter Variation der Bedingungen (Tab. 1).

Aus den Ergebnissen (Tab. 1) ist zu ersehen, daß für die Chlorierung von Nitrobenzol höhere Temperaturen als -80°C erforderlich sind. Da man aufgrund der oben diskutierten Befunde in beiden Phasen Chlor-trifluormethansulfonat (**3**) als eigentliches Chlorierungsagens ansehen muß, überrascht die gefundene vergleichbare chlorierende Wirkung von **4** und **5** nicht. Um präparativ befriedigende Ausbeuten zu erzielen, sind Temperaturen um 0°C erforderlich. Hierbei erfolgen jedoch beim Arbeiten ohne Lösungsmittel Mehrfachchlorierungen, bei der Umsetzung in Methylchlorid – ein für solche Reaktionen häufig verwendetes Lösungsmittel – sinkt die Ausbeute stark ab. Andere polare Lö-

sungsmittel wie Acetonitril oder Nitromethan reagieren mit dem Chlorierungsagens zum Teil explosionsartig. Schließlich fanden wir in Phosphoroxidchlorid ein für diese Halogenierungen geeignetes Lösungsmittel, in dem alle nachfolgend beschriebenen Reaktionen durchgeführt wurden.

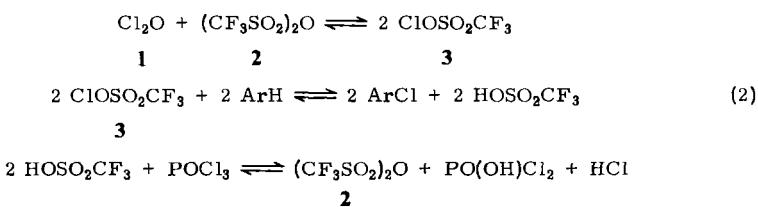
Tab. 1. Umsetzung von Nitrobenzol mit den aus Dichlormonoxid (1)/Trifluormethansulfonat (2) bei -80°C erhaltenen Chlorierungsagentien 4 bzw. 5 (Reaktionszeit 4 h)

eingesetztes Chlorierungsagens	Reaktions-temp. $^{\circ}\text{C}$	Ausb.*) %	Reaktionsprodukte	Isomerenverteilung (%) <i>ortho</i> <i>meta-</i> <i>para-</i>
dunkelrote Phase 4	-18	9.3	Chlornitrobenzole	11 87 2
hellrote Phase 5	-18	9.4	Chlornitrobenzole	13 84 3
5 in CH_2Cl_2	0	40	Chlornitrobenzole	18 80 2
5	0	97	Mono- und Dichlornitrobenzole	(nicht getrennt)

*^a) Gaschromatographisch mittels Eichgemischen bestimmt.

Chlorierung von Nitrobenzol

Dichlormonoxid (1), das als technisches Produkt in größeren Mengen einfach zugänglich ist¹⁰⁾, reagiert bei der Halogenierung formal mit zwei Mol Aromat unter Abspaltung von Wasser, d. h. das gesamte Chlor von 1 wird – im Gegensatz zu normalen Halogenierungen – in das organische Substrat eingeführt. Bei Halogenierungen mit dem nach Gl. (1) aus 1 und 2 gebildeten Agens 3 wird Trifluormethansulfonsäure freigesetzt, aus der unter Wasserabspaltung das Anhydrid 2 zurückgebildet werden kann. Diese Wasserabspaltung erschien uns in Gegenwart von Phosphoroxidchlorid unter Bildung von Dichlorphosphorsäure möglich, so daß nur katalytische Mengen an 2 für diese Chlorierungen [Gl. (1)] ausreichend sein sollten.



Zur Prüfung dieser Annahme haben wir Nitrobenzol, 1 (Molverhältnis 2:1) und verschiedene Mengen 2 in Phosphoroxidchlorid als Lösungsmittel bei 0°C umgesetzt. Die Ausbeuten an Chlorierungsprodukten in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge 2 sind in Abb. 1 veranschaulicht.

Angaben über die Anteile an Einfach- und Mehrfachhalogenierung sowie über die Isomerenverteilungen sind in Tab. 4 (exp. Teil) enthalten. Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch mittels Eichgemischen bestimmt. Präparative Ansätze mit destillativer Aufarbeitung ergaben nur unwesentlich geringere Ausbeuten an Chlorierungsprodukten.

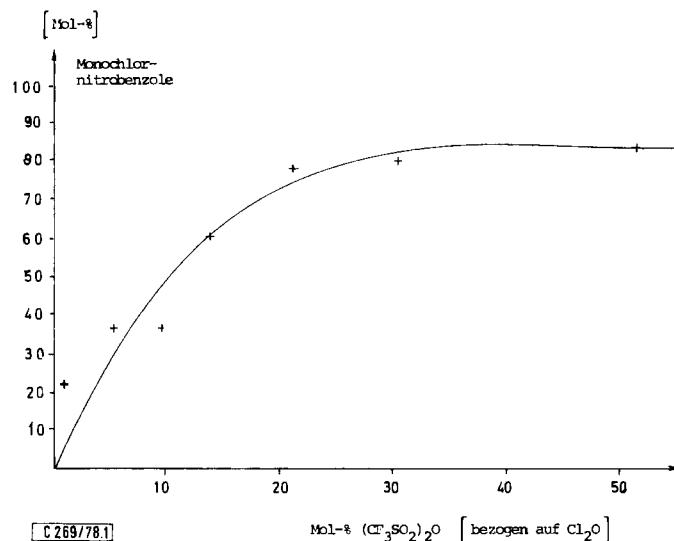


Abb. 1. Ausbeuten an Monochlornitrobenzolen bei der Chlorierung von Nitrobenzol mit 1/2 in Abhängigkeit von der Konzentration an TFMSA (2) bei 0°C in Phosphoroxidchlorid als Lösungsmittel (Reaktionszeit 5 h)

Die Ergebnisse zeigen, daß zwar eine Chlorierung mit 1 in Gegenwart katalytischer Mengen 2 auf diese Weise nicht möglich ist, daß jedoch optimale Ausbeuten schon mit 20–30 Mol-% 2 erreicht werden. Demnach kommen dem Phosphoroxidchlorid bei diesen Reaktionen tatsächlich nicht nur Lösungsmittelleigenschaften zu, sondern es greift in der oben beschriebenen Weise [Gl. (2)] in die Reaktion ein. Durch Verwendung von Trifluormethansulfonsäure anstelle seines Anhydrids 2 konnten wir dies bestätigen. Die Ausbeuten an Chlorierungsprodukten sind dabei insgesamt kleiner, die Isomerenverteilungen jedoch vergleichbar.

Chlorierung desaktivierter Benzolderivate

Zur Abklärung der Anwendungsbreite des neuen Chlorierungsgens haben wir eine Reihe desaktivierter Benzolderivate mit 1 und der bei den Umsetzungen mit Nitrobenzol erarbeiteten optimalen Menge 2 in Phosphoroxidchlorid umgesetzt und präparativ aufgearbeitet (Tab. 2).

Die Ergebnisse zeigen, daß sich Chlorbenzol bereits bei –15°C in 85proz. Ausbeute zu Dichlorbenzolen umsetzt, (Trifluormethyl)benzol bei 0°C befriedigende Ausbeuten an Monochlorierungsprodukten liefert und das stark desaktivierte *m*-Dinitrobenzol erst bei +40°C in guten Ausbeuten zu 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol reagiert.

Ein unerwartetes Verhalten fanden wir bei der Chlorierung von Benzonitril. Aufgrund der gegenüber der Nitrogruppe negativeren σ^+ -Werte der Nitrilgruppe¹¹⁾ sollte hier eine gegenüber Nitrobenzol erleichterte Chlorierung stattfinden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Gemäß Tab. 2 erhielten wir nach 3 h Reaktionszeit bei 0°C nur ca. 10% Chlor-nitrobenzonitrile, die einen relativ hohen Anteil (37%) *o*-Chlorbenzonitril enthielten.

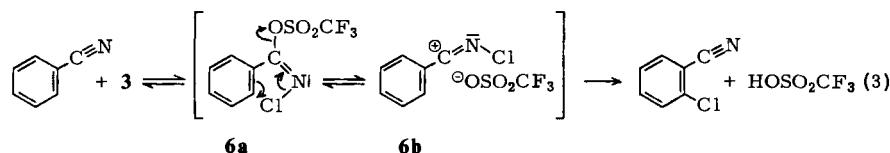
Tab. 2. Chlorierung desaktivierter Aromaten mit Dichlormonoxid (1) (Molverhältnis 2:1) und 25 Mol-% TFMSA (2) in Phosphoroxidchlorid

Ausgangsaromat	Reaktionszeit h	Temp. °C	Ausb. %	Reaktionsprodukte	Isomerenverteilung (%) <i>ortho</i> - <i>meta</i> - <i>para</i> -
Chlorbenzol (Trifluormethyl)-benzol	3	-15	85	Dichlorbenzole	37 1 62
	3	0	76	Chlor(trifluormethyl)-benzole	17 79 4
Benzonitril	3	0	10 ^{a)} 22 ^{b)}	Chlorbenzonitrile	37 57 6
<i>p</i> -Chlornitrobenzol	4.5	+15	53	3,4-Dichlornitrobenzol	— — —
Nitrobenzol	3	0	69	Chlornitrobenzole + Dichlornitrobenzole	16 82 2
<i>m</i> -Dinitrobenzol	60	+40	61	1-Chlor-3,5-dinitrobenzol	nicht bestimmt
Phthalonitril	14	+24	15	Phthalimid + 42	
			29	<i>N</i> -Chlorphthalimid + Phthalonitril	

^{a)} Berechnet auf eingesetztes Benzonitril. — ^{b)} Berechnet auf umgesetztes Benzonitril.

Wir beobachteten dabei — auch bei sehr schonender Aufarbeitung — teilweise Hydrolyse der gebildeten Chlorbenzonitrile und des Benzonitrils. Zur Rückführung der hierbei entstehenden Benzamide in Benzonitrile haben wir das Reaktionsgemisch mit Thionylchlorid nach Lit.¹²⁾ umgesetzt und konnten 57% Benzonitril rückisolieren.

Das abweichende Reaktionsverhalten von Benzonitril lässt sich über eine primäre Addition von 3 an die Nitrilgruppe gemäß (3) deuten.



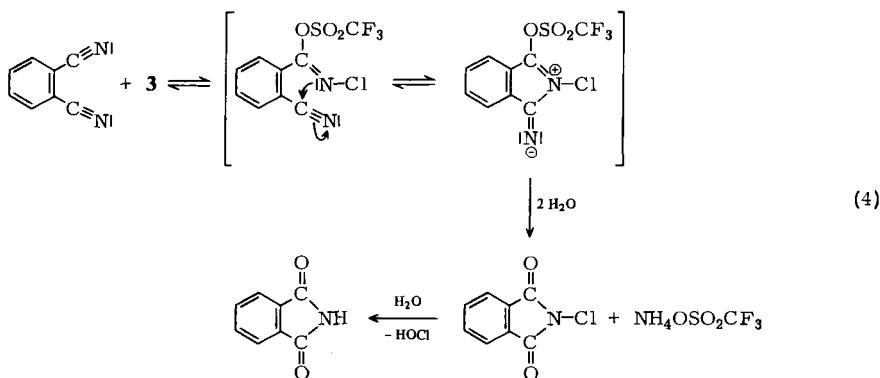
Für die intermediäre Bildung von 6 sprechen folgende Befunde:

1. Bei der Zugabe von Benzonitril zum vorgelegten Chlorierungssagens 1/2 beobachteten wir eine sehr starke Wärmetönung; die spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches nach deren Abklingen ergab, daß die C≡N-Bande im Bereich von 2100–2400 cm⁻¹ zwar noch vorhanden war, daß aber außerdem zwei neue Banden bei 1700 und 1730 cm⁻¹ aufraten, die der C=N-Schwingungsfrequenz des Additionsproduktes 6a zugeordnet werden können (für die Absorption von Iminohalogeniden wie R-C(Hal)=NH oder R-C(Hal)=N-Alkyl werden Werte zwischen 1670 und 1710 cm⁻¹ angegeben¹³⁾).

Setzt man Benzonitril mit überschüssigem Chlorierungssagens 1/2 unter analogen Bedingungen um, so beobachtet man nur noch die Absorptionsbanden bei 1700 und 1730 cm⁻¹. Dies kann mit einer Verschiebung des Gleichgewichtes (3) zum Additionsprodukt 6 gedeutet werden.

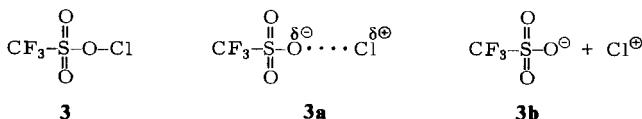
2. Unter verschärften Reaktionsbedingungen erhielten wir zwar höhere Ausbeuten an kernchlorierten Produkten, deren Isomerenverhältnis verschiebt sich jedoch drastisch zugunsten des *m*-Produktes (12% *o*-, 79% *m*- und 9% *p*-Chlorbenzoësäure-methylester). Dieser Befund weist darauf hin, daß die Bildung des Additionsproduktes 6 bei erhöhter Temperatur reversibel ist und unter diesen Bedingungen eine direkte Kernchlorierung wie z. B. bei Nitrobenzol (s. Tab. 2) erfolgt. Die bei der höheren Temperatur nach Gl. (1) zu erwartende Abspaltung von Dichlormonoxid (1) konnte nachgewiesen werden.

Das Ergebnis der Chlorierung von Phthalonitril spricht wiederum für einen Additionsmechanismus. Nach 14stdg. Reaktion bei 24°C erhielten wir ausschließlich *N*-Chlorphthalimid und Phthalimid, deren Bildung wie in (4) zu deuten ist.



Selektivität des Chlor-trifluormethansulfonats (3)

Für die Anwendung von 3 als Chlorierungsagens sind neben den Kenntnissen über seine Reaktivität auch die über seine Selektivität wichtig. Die große Austrittstendenz des Trifluormethansulfonat-Anions¹⁴⁾ kann im Prinzip über eine Polarisierung der Sauerstoff-Halogen-Bindung (**3a**) bis zu einer vollständigen Dissoziation unter Bildung von Chlor-Kationen (**3b**) führen.



Aus vielen Untersuchungen ist bekannt, daß mit zunehmender Positivierung des Chlorelektrophils Substrat- und Positionsselektivität abnehmen und im Falle von Substraten mit Substituenten erster Ordnung das *o/p*-Verhältnis zunimmt¹⁵⁾. Eine Deutung dieser Befunde ist mit dem Hammond-Prinzip¹⁶⁾ möglich.

Um zu Aussagen über den Charakter des Chlorierungsagens 1/2 zu kommen, haben wir die kompetitive Chlorierung von Benzol/Toluol sowie die Chlorierung von *o*-Xylool untersucht.

Äquimolare Mengen Benzol und Toluol wurden mit überschüssigem **1** und 50 Mol-% TFMSA (**2**) – bezogen auf **1** – in Phosphoroxidchlorid bei –20°C 1^{3/4} h umgesetzt.

Unter der Annahme, daß die Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich sämtlicher Reaktionspartner irreversibel abläuft, wurde dann nach der von Noyes¹⁷⁾ angegebenen Gleichung der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}}$ mit 73.2 ermittelt. Ein Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Werten¹⁵⁾ zeigt, daß Chlorierungen mit 1/2 zu den „positiven“ Chlorierungen¹⁵⁾ gezählt werden können.

Aus dem erhaltenen Isomerengemisch konnten wir das *o*-Isomere mit 72% Ausbeute gaschromatographisch abtrennen, während eine Trennung der *m*- und *p*-Isomeren nicht gelang. Als partieller Geschwindigkeitsfaktor der Chlorierung von Toluol läßt sich für die *o*-Stellung ein Wert von 152.8 errechnen; ein Vergleich mit anderen Chlorierungsagentien¹⁵⁾ bestätigt die aus dem Hammond-Postulat¹⁶⁾ abgeleiteten Überlegungen.

Auch bei der Chlorierung von *o*-Xylol mit 1/2 erhielten wir erwartungsgemäß einen relativ hohen Anteil an 3-Chlor-*o*-xylol. Bei der Reaktion mit dem starken Chlorelektrophil 3 wird ein früher Übergangszustand durchlaufen und damit der Angriff in der 3-Position gegenüber dem in der 4-Position begünstigt¹⁵⁾. Ein Vergleich der Ausbeuten an 3-Chlor- und 4-Chlor-*o*-xylol (Tab. 3) zeigt, daß mit den üblichen Chlorelektrophilen ein größerer Anteil an 4-Chlor-*o*-xylol erhalten wird. Die Chlorierung von *o*-Xylol mit Salzsäure in Gegenwart von Natriumnitrit führten wir nach Voronkov et al.¹⁸⁾ durch (s. exp. Teil).

Tab. 3. Isomerenverteilung an 3-Chlor- und 4-Chlor-*o*-xylol bei der Chlorierung von *o*-Xylol mit verschiedenen Chlorelektrophilen

Chlorierungsagens	Ausb. (%) an	
	3-Chlor- <i>o</i> -xylol	4-Chlor- <i>o</i> -xylol
Cl ₂ /Fe	35	65
SOCl ₂	41	59
NaNO ₂ /HCl	46	54
Cl ₂ O/TFMSA (2)	52	48

Dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

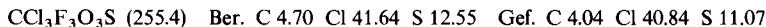
Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Varian 1200 mit Integrator Varian Aerograph 477 und Gerät der Fa. Carlo Erba mit Disc-Integrator. – Ramanpekturen²¹⁾: 0.8-m-Doppelgitterspektrophotometer der Fa. Spex, Lichtquelle Krypton-Laser mit $\lambda = 6471 \text{ \AA}$. – ESCA-Untersuchungen: Röntgenphotoelektronenspektrometer ES 200 b der Fa. AEI Manchester (England), Al-K_α-Strahlung (1486.6 eV). Die Substanz wurde als dünner Film auf den Probenhalter aus Elektrolytkupfer aufgetragen.

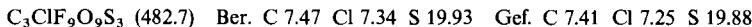
Umsetzung von Dichlormonoxid (1) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (TFMSA) (2): In einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Apparatur (50- oder 100-ml-Zweihalskolben mit Magnetruhrer, Tropftrichter mit Druckausgleich und aufgesetztem Phosphorpentoxid-Trockenrohr) werden bei -30°C 4.55 g (52.36 mmol) 1²²⁾ kondensiert²³⁾. Nach Kühlung auf -78°C läßt man unter Rühren langsam 14.77 g (52.36 mmol) 2²⁴⁾ zutropfen, röhrt insgesamt 4 h und läßt über Nacht bei -78°C stehen. Man erhält 2 Phasen – eine geringe Menge dunkelrote, spezifisch

leichtere Flüssigkeit **4** und eine großvolumige, hellrote, durchsichtige und spezifisch schwerere Flüssigkeit **5**. Zur Analyse und ESCA-Untersuchung werden beide Phasen über ein Knierohr in einen mittels eines Kühlmantels auf -85°C gekühlten Tropftrichter mit Teflonhahn gegeben und getrennt.

Dunkelrote Flüssigkeit, Trichlor-trifluormethansulfonat (4).



Hellrote Flüssigkeit, Chlor-tris(trifluormethansulfonat) (5)



Zur Raman-spektroskopischen Untersuchung bei Raumtemp. wird dem Reaktionsgemisch bei -40°C (bei dieser Temperatur liegt ein homogenes Gemisch vor) eine Probe entnommen und mit dem gleichen Volumen Phosphoroxidchlorid versetzt.

Raman-Spektrum: $637, 674 \text{ cm}^{-1}$ [ν_1 und ν_3 Dichlormonoxid (**1**)], 698 cm^{-1} [ν_1 Chlor-trifluormethansulfonat (**3**)].

Zur weiteren Untersuchung wird das Reaktionsgefäß mit einer auf -85°C und einer auf -195°C gekühlten Falle verbunden. Bei 1 Torr kondensieren in die auf -85°C gekühlte Falle 13.3 g (90%) TFMSA (**2**), Sdp. $80-82^{\circ}\text{C}$ (Lit.²⁴⁾ 84°C) und in die auf -195°C gekühlte Falle ein chlorhaltiges Produkt, dessen Zusammensetzung nicht untersucht wurde.

*Umsetzung der dunkelroten (**4**) und hellroten Flüssigkeiten (**5**) mit Nitrobenzol (Tab. 1).*

Allgemeines: In der vorstehend beschriebenen Apparatur läßt man zu **4** bzw. **5** bei der angegebenen Temp. langsam unter Röhren absolut. Nitrobenzol tropfen, röhrt insgesamt 4 h unter Kühlen auf die angegebene Temp., neutralisiert mit währ. Natronlauge und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Die Chloroformextrakte werden nacheinander mit währ. Natriumhydrogensulfit-, Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Ausb. wurden gaschromatographisch mittels Eichgemischen bestimmt (sie sind auf 1 Chloräquivalent berechnet).

Ansätze:

- a) 0.54 g (2.11 mmol) **4** und 0.78 g (6.33 mmol) absolut. Nitrobenzol ohne Lösungsmittel bei -18°C .
- b) 2.80 g (5.8 mmol) **5** und 0.71 g (5.8 mmol) absolut. Nitrobenzol ohne Lösungsmittel bei -18°C .
- c) 10.15 g (21.03 mmol) **5** in 10 ml absolut. Methylenchlorid und 2.59 g (21.03 mmol) absolut. Nitromethan in 5 ml absolut. Methylenchlorid bei 0°C .
- d) 1.14 g (2.36 mmol) **5** und 0.29 g (2.36 mmol) absolut. Nitrobenzol ohne Lösungsmittel bei 0°C .

*Chlorierung von Nitrobenzol mit Dichlormonoxid (**1**) und TFMSA (**2**) bzw. Trifluormethansulfinsäure in Phosphoroxidchlorid in Abhängigkeit von der Konzentration an **2** bzw. Trifluormethansulfinsäure (Abb. 1, Tab. 4).*

Allgemeines: In der vorstehend beschriebenen Apparatur wird **1** kondensiert, und frisch destilliertes Phosphoroxidchlorid sowie **2** werden zugegeben. Anschließend läßt man unter Röhren und Kühlen die Lösung des Aromaten in frisch destilliertem Phosphoroxidchlorid so zutropfen, daß die angegebene Temp. eingehalten wird (Innenthermometer). Die exotherme Reaktion tritt häufig mit gewisser Verzögerung ein, der Reaktionsfortschritt ist an einer Farbaufhellung erkennbar. Nach Beendigung der Reaktion wird wie vorstehend aufgearbeitet – jedoch mit Diethylether extrahiert. Die etherischen Lösungen werden gaschromatographisch untersucht und die Ausbeuten mittels Eichgemischen bestimmt.

Präparative Ansätze zur Chlorierung desaktivierter Aromaten (Tab. 2).

Allgemeines: Die Versuche werden wie vorstehend beschrieben durchgeführt, jedoch werden nach Beendigung der Reaktion zunächst überschüssiges **1** und **2** sowie Phosphoroxidchlorid

Tab. 4. Chlorierung von Nitrobenzol mit Dichlormonoxid (**1**) und TFMSA (**2**) bzw. Trifluormethansulfonsäure bei 0°C in Phosphoroxidchlorid
(10 ml auf 30 mmol Nitrobenzo), Reaktionszeit 3 h

1 g	mmol	Nitrobenzol g	mmol	2 g	mmol	Mol-% (bezogen auf 1)	Ausb. (%) ^{a)} Monochlor- nitrobenzole	Isomeren- verteilung (%) <i>ortho:meta:para</i>	Ausb. (%) ^{a)} mehrach- chlorierte Produkte
1.23	14.15	3.48	28.27	—	—	—	—	<1	—
1.78	20.48	5.04	40.94	0.058	0.21	1	23	19:79:2	—
1.06	12.20	3.00	24.37	0.17	0.61	5	36	19:79:2	—
1.50	17.26	4.25	34.52	0.49	1.74	10	37	17:81:2	<1
1.82	20.94	5.16	41.91	0.77	2.73	13	59	18:79:3	2
1.15	13.23	3.26	26.48	0.75	2.65	20	78	17:81:2	7
0.90	10.36	2.55	20.71	0.88	3.12	30	81	16:82:2	7
1.45	16.69	4.11	33.38	0.94	3.34	50	82	17:81:2	8
1.95	22.44	5.53	44.92	18.99	67.37	300	81	15:82:3	7
Trifluormethansulfonsäure Mol-% (bezogen auf 1)									
1.65	18.99	4.68	38.02	0.28	1.87	10	22	18:80:2	—
0.90	10.36	2.55	20.71	0.62	4.14	40	61	16:82:2	6

^{a)} Gaschromatographisch mittels Eichgemischen bestimmt.

abdestilliert, der Rückstand wird dann wie üblich aufgearbeitet und fraktioniert destilliert, kristalline Reaktionsprodukte werden umkristallisiert.

a) *Chlorierung von Chlorbenzol:* Aus 2.48 g (28.54 mmol) **1** in 10 ml Phosphoroxidchlorid, 2.01 g (7.14 mmol) **2** und 6.42 g (57.08 mmol) Chlorbenzol in 10 ml Phosphoroxidchlorid bei -15°C nach 3 h und Extraktion mit Diethylether Ausb. 7.12 g Dichlorbenzole, Sdp. 84–88°C/38 Torr, Lit.²⁵⁾ 173–180°C (Siedebereich der Isomeren).

b) *Chlorierung von (Trifluormethyl)benzol:* Aus 3.96 g (45.57 mmol) **1** in 15 ml Phosphoroxidchlorid, 3.21 g (11.39 mmol) **2** und 13.32 g (91.14 mmol) (Trifluormethyl)benzol in 15 ml Phosphoroxidchlorid bei 0°C nach 3 h und Extraktion mit Diethylether Ausb. 12.42 g Chlor(trifluormethyl)-benzole, Sdp. 140–145°C (Lit.²⁶⁾ 138.4–152.8°C) (Siedebereich der Isomeren).

c) *Chlorierung von Benzonitril:* Aus 4.30 g (49.48 mmol) **1** und 3.49 g (12.37 mmol) **2** in zusammen 12 ml Phosphoroxidchlorid und 10.20 g (98.90 mmol) Benzonitril in 15 ml Phosphoroxidchlorid bei 0°C und 3 h Reaktionsdauer (die nach ca. 15 min eintretende außergewöhnlich stark exotherme Reaktion muß mittels starker Kühlung kontrolliert werden). Nach Abdestillieren von **1**, **2** und Phosphoroxidchlorid wird der Rückstand sofort mit Chloroform aufgenommen und die Lösung schnell unter Kühlung mit eiskalter wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Anschließend wird mit Chloroform extrahiert und der Extrakt wie üblich behandelt. Nach Abdestillieren des Chloroforms wird der Rückstand jedoch nach Lit.¹⁴⁾ in 50 ml Toluol mit 12.0 g (100.87 mmol) Thionylchlorid 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend werden überschüssiges Thionylchlorid und Toluol abdestilliert, der Rückstand wird mit eiskalter wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen, die Lösung mit Chloroform extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert destilliert. Ausb. 5.83 g (57%) Benzonitril, Sdp. $70^{\circ}\text{C}/10$ Torr (Lit.¹²⁾ $69^{\circ}\text{C}/10$ Torr) und 1.31 g Chlorbenzonitrile, Sdp. 92–100°C/10 Torr (Lit.²⁷⁾ *o*-Chlorbenzonitril Sdp. 232°C, *m*-Chlorbenzonitril Sdp. 99–100°C/15 Torr und *p*-Chlorbenzonitril Sdp. 223°C/750 Torr).

d) *Chlorierung von *p*-Chlornitrobenzol:* Aus 2.08 g (23.94 mmol) **1** in 5 ml Phosphoroxidchlorid, 2.03 g (7.20 mmol) **2** und 5.66 g (35.92 mmol) *p*-Chlornitrobenzol in 8 ml Phosphoroxidchlorid bei $+15^{\circ}\text{C}$ nach 4.5 h und Extraktion mit Chloroform Ausb. 2.85 g 3,4-Dichlornitrobenzol, Schmp. 43°C nach fraktioniertem Umkristallisieren aus Ethanol (Lit.²⁸⁾ 43°C).

e) *Chlorierung von Nitrobenzol:* Aus 5.92 g (68.12 mmol) **1** in 15 ml Phosphoroxidchlorid, 4.80 g (17.03 mmol) **2** und 16.77 g (136.24 mmol) Nitrobenzol in 20 ml Phosphoroxidchlorid bei 0°C nach 3 h und Extraktion mit Diethylether Ausb. 14.77 g Chlornitrobenzole, Sdp. 110–120°C/10 Torr (Lit.²⁹⁾ 235–246°C) (Siedebereich der Isomeren) und 0.92 g Dichlornitrobenzole, Sdp. 123–125°C/10 Torr (Lit.²⁸⁾ 258–267°C) (Siedebereich der Isomeren).

f) *Chlorierung von *m*-Dinitrobenzol:* 0.28 g (3.22 mmol) **1** werden bei ca. -20°C in ein dickwandiges Glasrohr einkondensiert und bei 0°C 0.23 g (0.82 mmol) **2**, 0.29 g (1.73 mmol) *m*-Dinitrobenzol und 2 ml Phosphoroxidchlorid zugegeben. Man verschließt das Glasrohr und röhrt magnetisch bei $+40^{\circ}\text{C}$ 60 h. Nach der üblichen Aufarbeitung und Extraktion mit Chloroform erhält man 0.31 g Rohprodukt, das durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (Säulenfüllung Li Chroprep Si 60, Merck, Korngröße 15–25 mm, Eluierungsmittel tiefsiedender Petrolether/Essigsäure-ethylester 4:1, Eluierungsgeschwindigkeit 22 ml/min) gereinigt wird. Ausb. 0.215 g 1-Chlor-3,5-dinitrobenzol, Schmp. und Misch.-Schmp. 53°C (Lit.³⁰⁾ 54.5°C).

g) *Chlorierung von Phthalonitril:* Aus 2.85 g (32.80 mmol) **1** in 8 ml Phosphoroxidchlorid, 2.78 g (9.85 mmol) **2** und nach Zutropfen von 1.68 g (13.11 mmol) Phthalonitril in 8 ml Phosphoroxidchlorid innerhalb 15 min bei $+15^{\circ}\text{C}$ erhält man nach 14 h bei $+24^{\circ}\text{C}$ einen farblosen Niederschlag, der nach sorgfältigem Abdestillieren von **1**, **2** und Phosphoroxidchlorid schnell mit kalter wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aceton und tiefsiedendem Petrolether/Essigsäure-ethylester (9:1) fraktioniert umkristallisiert wird.

Ausb. 0.28 g Phthalimid, Schmp. 238 °C (Lit.³¹⁾ 238 °C), 1.0 g N-Chlorphthalimid, Schmp. 185 bis 186 °C (Lit.³²⁾ 183 – 185 °C) und 0.49 g Phthalonitril, Schmp. 141 °C (Lit.³¹⁾ 141 °C). Die Verbindungen zeigen übereinstimmende IR- und ¹H-NMR-Spektren mit authentischen Vergleichsstoffen.

Versuch zum IR-spektroskopischen Nachweis des Additionsproduktes 6a bei der Chlorierung von Benzonitril: 3.06 g (35.21 mmol) 1 und 2.48 g (8.79 mmol) 2 in zusammen 12 ml Phosphoroxidchlorid werden mit 2.72 g (26.37 mmol) Benzonitril in 12 ml Phosphoroxidchlorid bei 0 °C umgesetzt. Nach 90 min werden 1, 2 und Phosphoroxidchlorid abdestilliert, der Rückstand wird mit 5 ml Phosphoroxidchlorid versetzt und die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß IR-spektroskopisch untersucht. IR: Banden bei 1700 und 1730 cm⁻¹.

Zur Kontrolle werden 2.06 g (20 mmol) Benzonitril in 2 ml Phosphoroxidchlorid jeweils mit 30 Mol-% (9.0 g), 50 Mol-% (15.0 g) und 70 Mol-% (21.0 g) Trifluormethansulfonsäure bei Raumtemp. versetzt und nach 1 h IR-spektroskopisch untersucht. In jedem Fall erscheint die C≡N-Bande bei 2240 cm⁻¹.

Chlorierung von Benzonitril unter verschärften Reaktionsbedingungen: Zu 13.1 g (127.0 mmol) Benzonitril und 9.0 g (31.9 mmol) 2 in 11 ml Phosphoroxidchlorid lässt man bei –5 bis 0 °C innerhalb 45 min aus einem auf –10 °C gekühlten Tropftrichter ein Gemisch aus 5.52 g (63.52 mmol) 1 und 9.0 g (31.9 mmol) 2 tropfen, erhitzt anschließend 13 h auf 75 °C unter Rückfluß – hierbei entweicht 1 als bräunliches Gas – und destilliert dann das Phosphoroxidchlorid sowie überschüssiges 2 i. Wasserstrahlvak. ab. Nach Hydrolyse des Rückstandes mit 40.0 g 75proz. Schwefelsäure (4 h Erhitzen auf 150 – 180 °C) wird das erhaltene Festprodukt abgesaugt und mit 12.0 g (376.6 mmol) Methanol und 1.9 ml konz. Schwefelsäure in 38 ml 1,2-Dichlorethan innerhalb 12 h unter Rückfluß verestert. Die wäßr. Phase wird abgetrennt und dreimal mit 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nach Waschen mit wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser über Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert destilliert. Bei 161 bis 170 °C/ 54 Torr gehen 6.7 g (31%) Chlorbenzoësäure-methylester über, deren prozentuale Isomerenverteilung gaschromatographisch bestimmt wird: 12% o-, 79% m- und 9% p-Chlorbenzoësäure-methylester.

Kompetitive Chlorierung von Toluol und Benzol: Die Standardapparatur wird mit einer Lösung von 7.81 g (100 mmol) absol. Benzol und 9.22 g (100 mmol) absol. Toluol in 10 ml Phosphoroxidchlorid beschickt sowie mit 1.41 g (5.00 mmol) 2. In den auf –10 °C gekühlten Tropftrichter gibt man unter Wasserausschluß 1.74 g (20.02 mmol) 1 in 20 ml Phosphoroxidchlorid sowie nochmals 1.41 g (5.00 mmol) 2. Bei –20 °C lässt man das Gemisch aus dem Tropftrichter innerhalb 1¹/₄ h zutropfen, röhrt noch 30 min bei –20 °C, hydrolysiert mit Wasser vorsichtig unter Kühlung, neutralisiert mit wäßr. Natronlauge, trennt die organische Phase ab, ethert die wäßr. Phase aus, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit wäßr. Natriumhydrogensulfatlösung und mehrmals mit wenig Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Die Ausbeuten werden gaschromatographisch bestimmt, die FID-Prozentzahlen durch Einwaage von Reinsubstanzen überprüft und korrigiert. Produktverteilung: 2% Chlorbenzol, 98% Monochlortoluole, davon 72% o-Chlortoluol. Quotient der Geschwindigkeitskonstanten: $k_{\text{Toluol}}/k_{\text{Benzol}} = 73.2$.

Chlorierung von o-Xylool

a) *Mit 1 + 2 in Phosphoroxidchlorid:* Die Umsetzung von 17.49 g (164.7 mmol, 30 ml) o-Xylool in 15 ml Phosphoroxidchlorid, 4.06 g (14.4 mmol) 2 und 2.50 g (28.8 mmol) 1 in 15 ml Phosphoroxidchlorid wird wie vorstehend beschrieben durchgeführt, das Zutropfen erfolgt innerhalb 4 h bei –20 °C. Nach Aufarbeiten wird die organische Phase fraktioniert und die Fraktion bei Sdp. 75 °C/12 Torr (= 3.56 g Chlor-o-xylool = 88%, bezogen auf 1) gaschromatographisch untersucht, proz. Isomerenverteilung s. Tab. 3.

b) Mit Salzsäure/Natriumnitrit in Wasser: Analog Lit.¹⁸⁾ erhält man aus 10.62 g (100 mmol) o-Xylo in 10 ml Wasser und 8.0 g (116 mmol) Natriumnitrit in 15 ml Wasser und 34 ml konz. Salzsäure nach gaschromatographischer Untersuchung der nach Aufarbeiten erhaltenen organischen Phase 40% Chlor-o-xyole, proz. Isomerenverteilung s. Tab. 3.

Literatur

- ¹⁾ 18. Mitteil. Zur elektrophilen Aromatenubstitution; 17. Mitteil.: D. Häbich und F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 755.
- ²⁾ K. Huthmacher und F. Effenberger, *Synthesis* **1978**, 693.
- ³⁾ J. R. Dalziel und F. Aubke, *Inorg. Chem.* **12**, 2707 (1973).
- ⁴⁾ M. Schmeisser, P. Sartori und B. Lippsmeier, *Z. Naturforsch., Teil B* **28**, 573 (1973).
- ⁵⁾ D. D. Des Marteau, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 340 (1978).
- ⁶⁾ W. P. Gilbreath und G. H. Cady, *Inorg. Chem.* **2**, 496 (1963).
- ⁷⁾ R. J. Gillespie und M. J. Morton, *Inorg. Chem.* **11**, 586 (1972).
- ⁸⁾ Hinweise auf die Richtigkeit der Zuordnung der Bindungsenergie-Aufspaltungen zeigen die Befunde bei den entsprechenden Iod-Verbindungen: zwischen $\text{I}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_3$ und Iod wurde eine Energieaufspaltung von 4 eV gefunden.
Für die Aufnahme und Diskussion der ESCA-Spektren danken wir Herrn Priv. Doz. Dr. H. Binder.
- ⁹⁾ D. J. Gardinier, *J. Mol. Spectroscop.* **38**, 476 (1971).
- ¹⁰⁾ J. J. Renard und H. I. Balker, *Chem. Rev.* **76**, 487 (1976).
- ¹¹⁾ J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structur*, Sec. Ed., S. 253, McGraw Hill Book Comp., New York 1977.
- ¹²⁾ K. Kindler, *Liebigs Ann. Chem.* **450**, 12 (1926); H. Siebert, ebenda **274**, 312 (1893).
- ¹³⁾ R. Bonett in S. Patai, *The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond*, S. 617, Interscience Publishers, London-New York-Sydney-Toronto 1970.
- ¹⁴⁾ R. D. Howells und J. D. McCown, *Chem. Rev.* **77**, 69 (1977).
- ¹⁵⁾ R. O. C. Norman und R. Taylor, *Electrophilic Substitution in Benzenoid Compounds*, S. 120ff. und 308, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965; R. Taylor, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 13: *Reactions of Aromatic Compounds*, S. 83ff., Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1972.
- ¹⁶⁾ G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 334 (1955).
- ¹⁷⁾ R. M. Noyes, *Kinetic of Complex Reactions in Techniques of Chemistry*, 3. Aufl., Bd. VI, S. 515, Interscience, New York-London-Sydney-Toronto 1974.
- ¹⁸⁾ M. G. Voronkov, T. J. Yushmanova, E. N. Medvedeva, I. D. Kalikhman, V. V. Keiko, V. V. Makarskii und V. A. Lopyrev, *Zh. Org. Chem. (USSR)* **11**, 902 (1975) [Chem. Inform. **29**, 42 (1975)] [Chem. Abstr. **82**, 170243 s (1975)].
- ¹⁹⁾ J. Meirovics, I. Mazere, S. Valtere und O. Neilands, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. **1970** (5), 591 (russ.) [Chem. Abstr. **74**, 42032 v (1971)].
- ²⁰⁾ M. Franck, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1974.
- ²¹⁾ Wir danken Herrn Dr. R. Trommer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, für die Aufnahme der Spektren.
- ²²⁾ C. J. Schack und C. B. Lindahl, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 387 (1967).
- ²³⁾ Beim Arbeiten auch mit nur kleinen Mengen **1** fanden mehrmals äußerst heftige Explosionen statt, speziell bei Verwendung von über Trockeneis einige Zeit aufbewahrter Substanz. Daher ist große Vorsicht beim Kondensieren geboten.
- ²⁴⁾ J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey und J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2576.
- ²⁵⁾ R. C. West (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd Edition, C-151, The Chemical Rubber Co., Cleveland/Ohio 1972–1973.
- ²⁶⁾ H. S. Booth, H. M. Elsey und P. E. Burchfield, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2066 (1935).
- ²⁷⁾ Lit.²⁵⁾, C-181.
- ²⁸⁾ Lit.²⁵⁾, C-152.
- ²⁹⁾ Lit.²⁵⁾, C-149.
- ³⁰⁾ L. H. Welsh, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 3276 (1941).
- ³¹⁾ Lit.²⁵⁾, C-430.
- ³²⁾ J. Bredt und H. Hof, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 24 (1900).