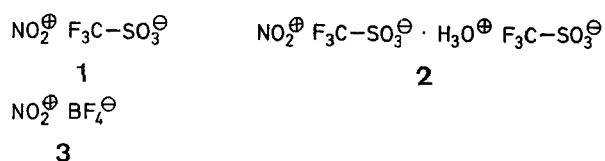
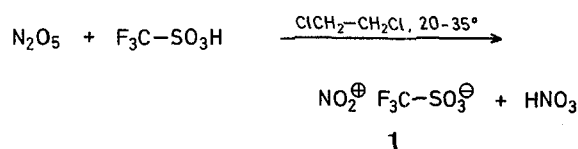


stellung von **1** und über vergleichende Umsetzungen mit den Nitroniumsalzen **1**, **2** und **3**⁴ zu berichten.



Schmeisser et al.² hatten **1** direkt aus den Anhydriden (Trifluoromethansulfonsäureanhydrid und N_2O_5) bei -78° in ozonhaltiger Atmosphäre in 68%iger Ausbeute erhalten, Coon et al.³ stellten **2** unter Stickstoff-Atmosphäre sowohl durch direkte Vereinigung der Säuren (Trifluoromethansulfonsäure und wasserfreie Salpetersäure) als auch in inerten Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CCl_4) mit einem Überschuß an Trifluoromethansulfonsäure dar.

Bei unseren Untersuchungen der Umsetzung von Distickstoff-pentoxid (N_2O_5) mit Trifluoromethansulfonsäureanhydrid [$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$] in 1,2-Dichloroäthan als Lösungsmittel entstand **1** nur in schlechten Ausbeuten; dagegen erhielten wir **1** bei der Reaktion von N_2O_5 mit Trifluoromethansulfonsäure in Dichloroäthan in 97%iger Ausbeute als farbloses, kristallines Produkt, das analysenrein ausfällt und abfiltriert werden kann.



Unter Feuchtigkeitsausschluß ist **1** bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar. An der Luft raucht es stark, und mit Wasser zersetzt es sich heftig unter Entwicklung nitroser Gase. In den physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften stimmen unsere Befunde mit den Literaturangaben² überein.

Das Nitrierungspotential von Nitroniumsalzen hängt u. a. von Löslichkeit, Solvataion und Ionenpaar-Bildung ab. Zuverlässige Aussagen über den Einfluß dieser verschiedenen Faktoren auf das Nitrierungspotential sind bisher nicht möglich⁵.

Wir haben die Reaktivität der Nitroniumsalze **1**, **2** und **3** gegenüber 1,3,5-Trichlorobenzol in heterogener und homogener Phase bei verschiedenen Temperaturen vergleichend untersucht. Hierbei zeigte sich (Tabelle), daß mit steigender Temperatur die Ausbeuten an Nitrierungsprodukt ansteigen. Bei 23° sind die mit **1** und **2** in heterogener Phase (1,2-Dichloroäthan) erhaltenen Ausbeuten vergleichbar (79% bzw. 75%), während mit **3** nur 4.9% Nitro-Produkt erhalten wurden.

Tabelle. Ausbeuten (%) an 2,4,6-Trichloronitrobenzol bei der Nitrierung von 1,3,5-Trichlorobenzol mit Nitronium-Salzen (**1**, **2**, **3**) nach einer Reaktionsdauer von 1 h in (a) heterogener (in 1,2-Dichloroäthan) und (b) homogener Phase (in einem Gemisch aus Sulfolan/1,2-Dichloroäthan) bei verschiedenen Temperaturen

	1		2		3	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
-10°	54	18	23	0	0	20
$+23^\circ$	79	29	75	0	4.9	80
$+50^\circ$	86	55.5	99	0	23.5	86

Löslichkeitsuntersuchungen zeigen, daß sich von **1** 18.8 mmol/l und von **3** nur 3.3 mmol/l in 1,2-Dichloroäthan

Herstellung von Nitronium-trifluoromethansulfonat; Vergleichende Nitrierung mit Nitroniumsalzen¹

Franz EFFENBERGER und Jürgen GEKE*

Institut für Organische Chemie der Universität, 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Zwei kürzlich erschienene Mitteilungen über die Herstellung von Nitronium-trifluoromethansulfonat (**1**)² und des Adduktes **2**³ veranlassen uns, über eine weitere Methode zur Her-

lösen, so daß die unterschiedlichen Ausbeuten an Nitro-Verbindungen allein mit der unterschiedlichen Löslichkeit der Nitroniumsalze in 1,2-Dichloroäthan gedeutet werden können. Schlußfolgerungen auf das Nitrierungspotential der Salze sind deshalb aus diesen Experimenten nicht möglich.

Untersuchungen in homogener Phase, die in einem Gemisch aus Sulfolan und 1,2-Dichloroäthan durchgeführt wurden, ergaben dagegen mit **3** die größte Ausbeute an Nitro-Verbindung, **1** nitriert etwas schlechter, und mit **2** erfolgt überhaupt keine Umsetzung mehr (s. Tabelle).

Das deutlich verminderte Nitrierungspotential von **2** verglichen mit **1** in Sulfolan/1,2-Dichloroäthan zeigt sich auch bei Umsetzungen mit reaktiveren Aromaten. So betragen die Ausbeuten an Mononitroprodukt bei der Umsetzung von **1** mit Chlorobenzol und 1,3-Dichlorobenzol (2.5 h bei 23°) 80 bzw. 55%, während mit **2** nur 44 bzw. 10% Mononitro-Verbindung erhalten werden.

Eine Erklärung für die stark verminderte Reaktivität von **2** gegenüber **1** und in abgeschwächter Form auch von **1** gegenüber **3** in Sulfolan muß in einer unterschiedlichen Wechselwirkung der Elektrophilen mit dem Sulfolan zu suchen sein. Reaktionsprodukte der Nitrierungsmittel mit dem Sulfolan konnten nicht nachgewiesen werden, so daß weitere Untersuchungen zeigen müssen, ob es sich um Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, unterschiedliche Ionenpaar-Bildungen oder Solvatationseffekte handelt. Die Klärung dieser Fragen erscheint bedeutungsvoll, da Sulfolan ein für solche Reaktionen sehr gebräuchliches Lösungsmittel ist.

Nitroniumtrifluoromethansulfonat (**1**):

Alle Arbeiten werden im Stickstoffkasten durchgeführt. Zu einer Lösung von Distickstoff-pentoxid (7.25 g, 78 mmol) in absolutem 1,2-Dichloroäthan (38 ml) in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter mit Druckausgleich, Magnetrührer, Innenthermometer und Trockenrohr (P_2O_5) läßt man innerhalb von 5 min Trifluoromethansulfonsäure (3.5 ml, 39 mmol) unter gutem Rühren bei Raumtemperatur zutropfen (die Innentemperatur soll hierbei 35° nicht übersteigen). Der sich sofort abscheidende Niederschlag wird auf einem Büchner-Trichter abgesaugt und mit Dichloroäthan (80 ml, über Kaliumcarbonat absolutiert) gründlich gewaschen; Ausbeute: 7.4 g (97%) farbloses kristallines Pulver; F: 198–200° (Zers., nach Erweichen bei 110–130°).

CF ₃ NO ₃ S	ber.	C 6.16	H 0.00	S 16.43	F 29.21
(195.1)	gef.	6.07	0.67	16.59	28.80

Nitrierung von 1,3,5-Trichlorobenzol:

Ansätze: Jeweils 1,3,5-Trichlorobenzol (0.91 g, 5 mmol) und (A) Nitronium-trifluoromethansulfonat (**1**; 1.0 g, 5.13 mmol) oder (B) konz. Salpetersäure (100%; 0.21 ml, 5.13 mmol) + Trifluoromethansulfonsäure (0.91 ml, 10.26 mmol) (→**2**) oder (C) Nitronium-tetrafluorborat (**3**; 0.68 g, 5.13 mmol).

(a) in heterogener Phase: Zu der Suspension von **1**, **2** oder **3** in absolutem 1,2-Dichloroäthan (10 ml) in einem 50-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer, Innenthermometer und Trockenrohr (P_2O_5) läßt man bei der betreffenden Temperatur die Lösung von 1,3,5-Trichlorobenzol in absolutem 1,2-Dichloroäthan (5 ml) unter gutem Rühren zutropfen. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h gibt man Wasser (30 ml) zu, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mit wenig 1,2-Dichloroäthan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit wenig Wasser, trocknet sie über Magnesiumsulfat und rotiert bis zur Trockne ein.

(b) in homogener Phase: Zu der Lösung von 1,3,5-Trichlorobenzol in trockenem Sulfolan (6 ml) und absolutem 1,2-Dichloroäthan (10 ml) in derselben Apparatur wie unter (a) beschrieben läßt man eine Lösung von **1**, **2** oder **3** in trockenem Sulfolan

(14 ml) und absolutem 1,2-Dichloroäthan (2 ml) bei der betreffenden Temperatur unter gutem Rühren zutropfen. Nach einer Reaktionsdauer von 1 h gießt man die Lösung in Wasser (200 ml), extrahiert mit Äther (~100 ml), wäscht die ätherische Phase gründlich mit Wasser (2 × 150 ml), trocknet über Magnesiumsulfat und rotiert bis zur Trockne ein.

Die Produktverteilung in der ausgewogenen Gesamtausbeute, die sich aus 2,4,6-Trichloronitrobenzol und nicht umgesetztem 1,3,5-Trichlorobenzol zusammensetzt, wurde gas-chromatographisch bestimmt (Modell G I. Fractocap, Serie 450 der Fa. Carlo-Erba). Die G.C.-Aufnahmen wurden mit definiert hergestellten Substanzgemischen überprüft, wobei im Rahmen der Integratorgenauigkeit die gas-chromatographische Intensitätsverteilung dem eingewogenen Mengenverhältnis entsprach. Außerdem ergaben Blindversuche mit definierten Mengen an 2,4,6-Trichloronitrobenzol und 1,3,5-Trichlorobenzol unter den unter (a) und (b) beschriebenen Bedingungen nach der gas-chromatographischen Auswertung, daß in 1,2-Dichloroäthan ein Verlust von <2% und in Sulfolan/1,2-Dichloroäthan von <4% an 2,4,6-Trichloronitrobenzol, bezogen auf die eingesetzte Menge Nitro-Verbindung, auftritt.

Bestimmung der Löslichkeit von **1 und **3** in 1,2-Dichloroäthan:** Verbindung **1** bzw. **3** (5.13 mmol) wird in absolutem 1,2-Dichloroäthan (10 ml) suspendiert und 15 min gerührt. Nach Abfiltrieren gibt man zum Filtrat destilliertes Wasser und tritriert mit 0.1 N Natronlauge gegen Phenolphthalein bzw. potentiometrisch mit einer Glas-Elektrode.

Nitrierung von Chlorobenzol mit **1** und **2** nach (b) in homogener Phase:

Die Lösung von Chlorobenzol (0.56 g, 5.0 mmol) in trockenem Sulfolan (6 ml) und absolutem 1,2-Dichloroäthan (10 ml) wird mit einer Lösung von **1** (5.13 mmol) oder von 100%iger Salpetersäure (5.13 mmol) und Trifluoromethansulfonsäure (10.26 mmol) (→**2**) jeweils in trockenem Sulfolan (14 ml) und absolutem 1,2-Dichloroäthan (2 ml) bei 25° 2.5 h wie unter (b) beschrieben nitriert und aufgearbeitet. Überschüssiges Chlorobenzol wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand ausgewogen. Ausbeute an rohem Chloronitrobenzol (Isomerenmischung): bei der Umsetzung mit **1** 630 mg (80%); bei der Umsetzung mit **2** 350 mg (44%). Die Identifizierung erfolgte gas-chromatographisch anhand von Vergleichssubstanzen.

Nitrierung von 1,3-Dichlorobenzol mit **1** und **2** nach (b) in homogener Phase:

Die Lösung von 5.0 mmol (0.74 g) 1,3-Dichlorobenzol (0.74 g, 5.0 mmol) in trockenem Sulfolan (6 ml) und absolutem 1,2-Dichloroäthan (10 ml) wird mit einer Lösung von **1** (5.13 mmol) oder von 100%iger Salpetersäure (5.13 mmol) und Trifluoromethansulfonsäure (10.26 mmol) (→**2**) jeweils in trockenem Sulfolan (14 ml) und absolutem 1,2-Dichloroäthan (2 ml) wie unter (b) beschrieben nitriert und aufgearbeitet. Ausbeute: bei der Umsetzung mit **1** 55%; bei der Umsetzung mit **2** 10% (jeweils gas-chromatographisch bestimmt).

Eingang: 2. Oktober 1974

* J. Geke, *Diplomarbeit*, Universität Stuttgart, 1973.

¹ Zur elektrophilen Aromatensubstitution. 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: P. Menzel, F. Effenberger, im Druck.

² M. Schmeisser, P. Sartori, B. Lippmeier, *Z. Naturforsch.* [B] **28**, 573 (1973).

³ C. L. Coon, W. G. Blucher, M. E. Hill, *J. Org. Chem.* **38**, 4243 (1973).

⁴ G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4571 (1961).

⁵ G. A. Olah, *Friedel Crafts and Related Reactions*, Bd. 3, J. Wiley & Sons, New York–London–Sydney, 1964, S. 1444.