



Doctoral Thesis

Ueber die Chlorodenitrierung von 1,2-Dimethyl-3-Nitrobenzol

Author(s):

Hosli, Stefan

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001377535> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 10782

ÜBER DIE CHLORODENITRIERUNG VON 1,2-DIMETHYL-3-NITROBENZOL

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

STEFAN HOSSLI
dipl. Chem.- Ing. ETH
geboren am 21. Oktober 1957
von Zeihen AG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. G. Consiglio, Korreferent

Zürich 1994

ZUSAMMENFASSUNG

1-Aminoanthrachinon (**3**) ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Anthrachinonfarbstoffen. Das bisherige Hauptverfahren für dessen Synthese verläuft über eine quecksilberkatalysierte Sulfonierung von Anthrachinon in α -Stellung. Im Rahmen der Suche nach Alternativen zu diesem Verfahren waren von 1,2-Dimethyl-3-nitrobenzol (**4**) ausgehende Synthesewege für 1-Nitroanthrachinon (**9**) untersucht worden.

Die radikalische Seitenkettenchlorierung von reinem 1,2-Dimethyl-3-nitrobenzol (**4**) – die erste Stufe einer der Synthesevarianten zum 1-Nitroanthrachinon (**9**) – ergab neben den erwarteten seitenkettenchlorierten Produkten auch 1-Chlor-2,3-dimethylbenzol (**18**). Dies bedeutete, dass zwei Reaktionen in Konkurrenz abliefen, nämlich eine **Chlorodenitrierung** (Austausch der Nitrogruppe gegen ein Chloratom) und die **Seitenkettenchlorierung**.

Die vorliegende Arbeit verfolgte nun zwei Ziele: Zum einen wurde die Optimierung der Bildung von 1-Chlor-2,3-dimethylbenzol (**18**) – eines möglichen Eduktes für die Synthese von 1-Chloranthrachinon (**23**) – aus 1,2-Dimethyl-3-nitrobenzol (**4**) angestrebt. Dazu wurden die Einflüsse folgender Reaktionsparameter zugunsten der Chlorodenitrierung untersucht: Reaktionstemperatur, Art und Dosierung der Radikalinitiierung (Thermolyse, Photolyse, chemische Initiatoren wie Azobisisobutyronitril, Dibenzoylperoxid), Anfangskonzentration des Edukts sowie Lösungsmittel. Zudem ging es darum, ein mechanistisches Modell zu finden, welches die bei der radikalischen Chlorierung in Konkurrenz ablaufenden Reaktionen gemeinsam zu beschreiben vermag.

Das mit zunehmender Reaktionsdauer stete Absinken vom höchsten jeweils erhaltenen Wert bei kleinem Umsatz war das charakteristische Merkmal für den Verlauf der umsatzbezogenen Ausbeute an 1-Chlor-2,3-dimethylbenzol (**18**). Mit radikalischen Chlorierungen in Lösung wurde gegenüber den Reaktionen mit reinem 1,2-Dimethyl-3-nitrobenzol (**4**) eine durchwegs bessere Selektivität für die Chlorodenitrierung erreicht. Diese Selektivität wurde im weiteren auch stark von der Chlorradikalkonzentration beeinflusst. Bei kleinen Konzentrationen wurden jeweils die höchsten Ausbeuten an 1-Chlor-2,3-dimethylbenzol (**18**) erzielt. Bei einigen Versuchen wurden auch seiten-

ketten- und kernchlorierte Derivate von 1-Chlor-2,3-dimethylbenzol (**18**) gefunden.

Den Kern des in dieser Arbeit formulierten mechanistischen Modells bildet ein durch Elektronenübertragung in einem Elektronen-Donor-Acceptor-Komplex gebildetes, intermediär auftretendes Radikationenpaar, welches aus einem aromatischen Radikalkation und einem Chloridion besteht. Dieses Radikationenpaar ist das gemeinsame Zwischenprodukt für die Chlorodenitrierung (*Ips*o – Angriff des Chloridions auf das die Nitrogruppe tragende Kohlenstoffatom und Abspaltung der Nitrogruppe) und die Seitenkettenchlorierung (Deprotonierung des Radikalkations und Bildung eines benzyli-schen Radikals) von 1,2-Dimethyl-3-nitrobenzol (**4**). Im Unterschied zum herkömmlichen Mechanismus für die Seitenkettenchlorierung wurde die Bildung benzyli-scher Radikale nicht in einem Schritt (Abstraktion eines Wasserstoffatoms), sondern in zwei Schritten (Elektronenübertragung und Deprotonierung) formuliert.

Mit dem Modell wurde auch den Ergebnissen radikalischer Chlorierungen von 2-Nitrotoluol (**65**) und der entsprechenden deuterierten Verbindung Rechnung getragen, welche einen Isotopeneffekt ergeben hatten. Dieser erhärtete die Vermutung, dass der Anteil an Chlorodenitrierungsprodukten von der Deprotonierungsgeschwindigkeit in der Seitenkette abhängt.

Schliesslich wurden die Resultate der radikalischen Chlorierungen von 2-, 3- und 4-Nitrotoluol (**65**, **73**, **78**) verglichen. Mit 2-Nitrotoluol (**65**) wurde eine deutlich bessere Selektivität für die Chlorodenitrierung erreicht als mit den beiden anderen Isomeren (**73**, **78**), was auf einen grossen Einfluss der sterisch bedingten Wechselwirkung zwischen der Nitro- und der Methylgruppe auf die Selektivität hinweist.

ABSTRACT

1-aminoanthraquinone (3) is an important dyestuff intermediate which is produced by the mercury-catalyzed sulfonation of anthraquinone (1) in the α -position. In the search for alternative processes, the synthesis of 1-nitroanthraquinone (9) from 1,2-dimethyl-3-nitrobenzene (4) had been investigated.

In addition to the expected side-chain chlorinated products, 1-chloro-2,3-dimethylbenzene (18) was obtained upon radical chlorination of pure 1,2-dimethyl-3-nitrobenzene (4). Thus during the radical chlorination of 1,2-dimethyl-3-nitrobenzene (4), obviously two competing reactions seem to occur, i.e. *chlorodenitration* (substitution of the nitro group by a chlorine atom) and *side-chain chlorination*.

The current work is based on two main objectives. The first was to optimize the formation of 1-chloro-2,3-dimethylbenzene (18), a possible intermediate for the synthesis of 1-chloroanthraquinone (23), by means of investigating how the following reaction parameters influence the selectivities of the two competing reactions: reaction temperature, type and extent of radical initiation (chemical initiators, i.e. azobisisobutyronitrile or dibenzoylperoxide; thermolysis, photolysis), concentration of the starting material and solvent. The second objective was to postulate a mechanistic model which simultaneously describes both competing reactions.

This study has shown that the chlorodenitration selectivity curves all reach a maximum value at relatively low conversions. It was found that the most significant improvement in selectivity was obtained by decreasing the reactant concentration. The second most important factor was the chlorine radical concentration, where the best selectivities resulted at low radical concentrations. In some experiments as side-chain as ring chlorinated derivatives of 1-chloro-2,3-dimethylbenzene (18) were also investigated.

The most important part of the mechanistic model presented in this work is a radical ion pair which consists of an aromatic radical cation and a chloride ion. This radical ion pair, which is formed by an electron transfer within an electron-donor-acceptor complex, is a common intermediate of the chlorodenitration and the side-chain chlorination. In the case of the chlorodenitra-

tion a radical *ipso* intermediate is formed with subsequent expulsion of the nitro group. Deprotonation of the radical cation and formation of a benzylic radical occurs during the side-chain chlorination. In contrast to the conventional mechanism for the side-chain chlorination, the formation of benzylic radicals was postulated as a two-step process, i.e. electron-transfer followed by deprotonation, instead of a mere one-step abstraction of a hydrogen atom.

The mechanistic model in this work takes into account the results of the radical chlorination of 2-nitrotoluene (**65**) and the corresponding deuterated compound showing an isotope effect. This was consistent with the hypothesis that the amount of chlorodenitration products depends on the rate of deprotonation in the side-chain.

Finally, the results of radical chlorination of 2-, 3- and 4-nitrotoluene (**65**, **73**, **78**) were compared. A considerably higher chlorodenitration selectivity was obtained with 2-nitrotoluene (**65**) than with 3- and 4-nitrotoluene (**73**, **78**). This shows the influence of steric interaction between the nitro group and the methyl group on selectivity.