



Doctoral Thesis

Experimentelle und theoretische Studien zur Chlorodenitrierung und Seitenkettenchlorierung methylierter Nitroaromaten

Author(s):

Harder-Lardi, Gabriella Adele

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001912100> →

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](#).

Dissertation ETH Nr. 12567

**Experimentelle und theoretische Studien zur
Chlorodenitrierung und Seitenkettenchlorierung
methylierter Nitroaromaten**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTORIN DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Gabriella Adele Harder-Lardi

Dipl. Chem. ETH

geboren am 27. Januar 1969

von Rieden (SG) und Poschiavo (GR)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent

Prof. Dr. G. P. Lorenzi, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Ausgangslage dieser Studie war die Tatsache, dass die radikalische Chlorierung von 2-Nitrotoluen Produkte ergibt, die aus zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen entstehen, der Chlorodenitrierungsreaktion (Austausch des Nitro- gegen einen Chlorsubstituenten) und der Seitenkettenchlorierung.

Um abzuklären, ob, und falls ja, wie die Selektivität vom Umsatz der Reaktion abhängt, wurden die Einflüsse folgender Parameter auf die Chlorierung von 2-Nitrotoluen mit Chlorgas untersucht: der Chlorfluss und die Verdünnung des Chlors mit einem anderen Gas, das Lösungsmittel, die Anfangskonzentration des Eduktes, die Dosierung des Radikalinitiators α,α' -Azoisobutyronitril, die Zugabe von Stickstoffdioxid, von Brom und von Tributylzinnchlorid. Dabei zeigte sich, dass die Chlorradikal-Konzentration wohl die Umsetzungsgeschwindigkeit des 2-Nitrotoluens, nicht aber die Selektivität der Reaktion beeinflusst. Zudem vermindert die Anwesenheit von Nitroaromaten die Chlorierungsgeschwindigkeit der Seitenkette von Alkylaromaten erheblich. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Nitroaromaten erwartungsgemäss auch eine Chlorodenitrierung stattfindet. Diese Chlorodenitrierung setzt die für die Seitenkettenchlorierung geschwindigkeitsbestimmende Chlorradikal-Konzentration herab, indem sie einerseits ebenfalls Chlorradikale verbraucht und andererseits Stickstoffdioxid-Radikale freisetzt, welche ihrerseits hemmend in die Radikalkette der Seitenkettenchlorierung eingreifen.

In diesem Zusammenhang interessierte auch der mechanistische Ablauf der benzylichen Wasserstoffabstraktion als Primärschritt des Radikalkettenmechanismus der Seitenkettenchlorierung von Alkylaromaten.

Deshalb wurden mittels der semiempirischen UHF-PM3-Methode mit anschließender Spinprojektion nach *Harriman* die benzyllischen Wasserstoffabstraktionen von Toluol, 4-Methoxytoluol, 2-Methoxytoluol, 4-Nitrotoluol und 2-Nitrotoluol durch das Chlor-, das Methoxyl- und das *tert*-Butylradikal untersucht. Die Reaktionsenthalpien hängen sehr stark vom abstrahierenden Radikal und viel weniger vom Substrat ab. Die Abstraktionen durch das *tert*-Butyl-, das Methoxyl- und das Chlorradikal verlaufen in dieser Reihenfolge zunehmend exothermer.

Die benzyllischen Wasserstoffabstraktionen durch das Methoxyl- und das *tert*-Butylradikal laufen nach einem konzertierten, einstufigen Prozess mit frühem Übergangszustand ab. Die exothermeren Abstraktionen der methoxy-substituierten Substrate besitzen tiefere Aktivierungsenthalpien. Jene der nitro-substituierten Substrate haben die höheren Aktivierungsenthalpien und sind weniger exotherm. Die polaren Beiträge zum Übergangszustand sind klein. Das Methoxyl- und das *tert*-Butylradikal verhalten sich elektrophil gegenüber allen betrachteten Substraten. Bei den Wasserstoffabstraktionen durch das Chlorradikal entstehen die Produkte direkt aus den Edukten, ohne einen Übergangszustand zu durchlaufen.

Summary

This study evolved from the finding that the radical chlorination of 2-nitrotoluene yields products emanating from two competing reactions, the chlorodenitration (the replacement of the nitro group by chlorine) and the side-chain chlorination.

To determine whether and how the selectivity of the chlorination of 2-nitrotoluene with chlorine gas depends on the conversion of the reaction, the influence of the following parameters was investigated:

the chlorine gas flow and its dilution by an additional gas, the solvent, the initial concentration of the starting material, the dosage of the radical initiator α,α' -azoisobutyronitrile, the addition of nitrogen dioxide, bromine and tributyltin chloride. Clearly, the concentration of chlorine radicals influences the rate of conversion of 2-nitrotoluene, but not the selectivity of the reaction. The presence of nitroarenes reduces significantly the rate of chlorination of the side-chain of alkylarenes. This can be explained by the fact that the action of the chlorine gas on the nitroarene leads to the chlorodenitration already stated above. This reaction reduces the concentration of chlorine radicals which is determining the rate of the side-chain chlorination: on one hand it is also consuming chlorine radicals and on the other hand it is releasing nitrogen dioxide radicals that themselves intercept the radical chain of the side-chain chlorination.

Also, the primary step of the radical chain mechanism of the side-chain chlorination, *i. e.*, the homolytic abstraction of the benzylic hydrogen, was investigated in detail. For this purpose, the semi-empirical UHF-PM3 method with subsequent spin projection according to *Harriman*

was applied to evaluate the abstractions of the benzylic hydrogens of toluene, 4-methoxytoluene, 2-methoxytoluene, 4-nitrotoluene and of 2-nitrotoluene by either the chlorine radical, the *tert*-butyl radical or the methoxyl radical. According to these calculations, the reaction enthalpies depend strongly on the abstracting radical and much less on the substrate. The abstractions by the *tert*-butyl radical, the methoxyl radical or the chlorine radical exhibit increasing exothermic behaviour in this order.

The homolytic abstractions of the benzylic hydrogen by the methoxyl radical and *tert*-butyl radical can be considered as concerted one-step processes with an early transition state. The more exothermic abstractions with the methoxy-substituted substrates have lower activation enthalpies, in contrast to those with the nitro-substituted substrates having higher activation enthalpies and being less exothermic. The polar contributions to the transition state are small. The methoxyl radical and the *tert*-butyl radical behave as electrophiles towards all the substrates examined. With the benzylic hydrogen abstraction by the chlorine radical, the products are formed directly from the starting material without transgressing a transition state.