

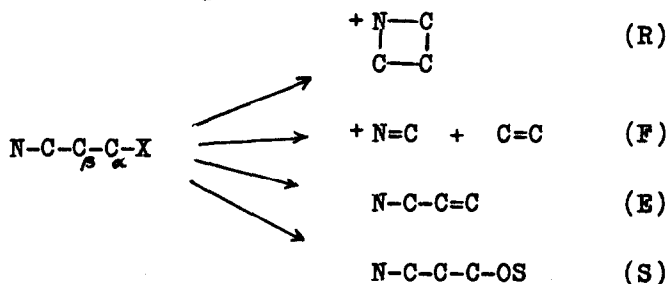
MECHANISTISCHE UEBERGAENGE BEI DER SOLVOLYSE VON
 γ -AMINOPROPYLCHLORIDEN

C.A. Grob und F.A. Jenny

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel.

(Received 29 September 1960)

Bei der Solvolyse von γ -Aminohalogeniden ist mit mindestens vier Reaktionen zu rechnen, nämlich Ringchluss (R) zu einem Azetidiniumsalz, Fragmentierung (F) zu einem Carbiminiumsalz und einem Olefin, 1,2-Eliminierung (E) zu einem Aminoolefin und Substitution (S) durch das Lösungsmittel^{1,2}:



Das Hervortreten jeder dieser Reaktionen ist durch das Ausmass der Alkylsubstitution in α - und β -Stellung bedingt, wie die vergleichende Untersuchung der sechs γ -Aminohalogenide (1) bis (6) der Tabelle zeigt.

¹C.A. Grob, "Theoretical Organic Chemistry;" Report on the Kekulé Symposium, London 1958, S. 114.

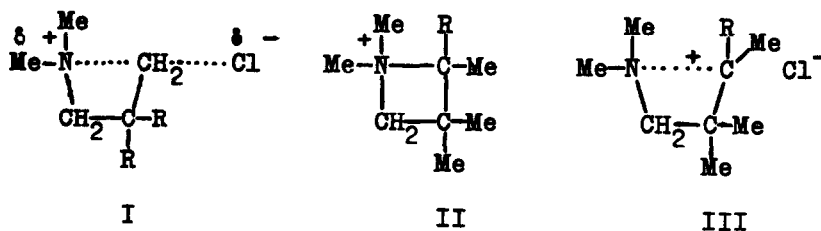
²C.A. Grob, Bull. Soc. Chim. Fr. 1360 (1960).

	$k_1 \cdot 10^5$	k_{rel}	k_1/k_{RCl}	Produkte ^a %
(1) $Me_2NCH_2CH_2CH_2Cl$	10,8	5,8	ca. $6 \cdot 10^3$	100 R
(2) $Me_2NCH_2\overset{Me}{\underset{Me}{ C}}-CH_2Cl$	98	52,5	ca. $5 \cdot 10^6$	100 R
(3) $Me_2NCH_2\overset{Me}{\underset{Me}{ C}}CH_2Cl$	1,87	1	225	100 R
(4) $Me_2NCH_2\overset{MeMe}{\underset{Me}{ C}}-CH_2Cl$	28,2	15	3400	72 R, 19 F
(5) $Me_2NCH_2\overset{Me}{\underset{Me}{ C}}\overset{Me}{\underset{Me}{ C}}-Cl$	35,5	19	0,75	44 F, 38 S, 9 E
(6) $Me_2NCH_2\overset{MeMe}{\underset{Me}{ C}}\overset{Me}{\underset{Me}{ C}}-Cl$	14500 ^b	7750	125 ^c	72 F, 20 E

^a bei der Reaktion in Wasser; ^b extrapoliert; ^c bei 25° verglichen.

Von diesen Paaren primärer, sekundärer und tertiärer γ -Aminopropylchloride ist jeweils eines am β -Kohlenstoffatom unsubstituiert, das andere dimethyliert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_1 (Kolonne 2) der Solvolyse in 80-proz. Aethanol bei 56° , sowie die relativen k_1 -Werte bezogen auf Verbindung (3) (Kolonne 3) zeigen, dass die übliche Reihenfolge der solvolytischen Reaktivität (tert > sek > prim) nicht zutrifft. Mit Ausnahme des tert. Chlorids (5)³ reagieren zudem alle Verbindungen erheblich schneller als die entsprechend gebauten Alkylchloride (RCl) ohne Aminogruppe, wie aus den Quotienten k_1/k_{RCl} (Kolonne 4) hervorgeht. Die Beschleunigung weist auf eine Unterstützung der Ionisierung des Chloratoms durch die Aminogruppe hin und ist bei den primären Chloriden (1) und (2) am meisten, bei den tertiären Chloriden (5) und (6) am wenigsten ausgeprägt.

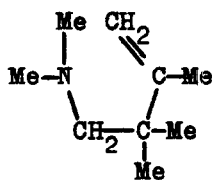
Im Falle der primären Aminochloride (1) und (2) weisen die hohen Werte der Quotienten k_1/k_{RCl} sowie die alleinige Bildung des entsprechenden Ringschlussproduktes (Kolonne 5) auf eine interne nukleophile Substitution mit dem Uebergangszustand I hin. Dieser Mechanismus dürfte auch für das sek. Chlorid (3), welches ebenfalls quantitativ ringschliesst, zutreffen.



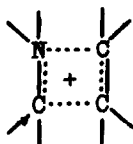
³ Vergl. Dissertation F. Ostermayer, Basel 1958.

Obwohl die Chloride (4) und (6) 3400 bzw. 125 mal schneller reagieren als die entsprechenden Alkylchloride ($\text{Me}_2\text{CH-}$ statt $\text{Me}_2\text{N-}$) und die zugehörigen Azetidiniumsalze II, $\text{R} = \text{H}$ bzw. Me , unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, wird beim sek. Chlorid (4) nur noch 72 %, beim tert. Chlorid (6) überhaupt kein Ringschlussprodukt mehr gefunden. Dafür treten Fragmentierungs- und Eliminierungsprodukte in Erscheinung. Die Ionisierung des Chloratoms in (4) und (6) wird also durch die Aminogruppe unterstützt, ohne dass es zum Ringschluss, d.h. zur kovalenten Bindung des Stickstoffatoms am α -Kohlenstoffatom kommt.

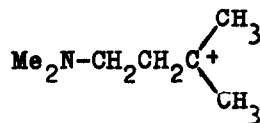
Diese Resultate können gedeutet werden, wenn ein durch das Elektronenpaar der Aminogruppe intern solvatisiertes Carboniumion III als Zwischenprodukt angenommen wird. Dieses kann anschliessend Ringschluss, Fragmentierung oder 1,2-Eliminierung erleiden. So führt stärkere Koordinierung des α -Kohlenstoffatoms durch die Aminogruppe im Falle des sek. Carboniumiones III, $\text{R} = \text{H}$, aus (4) zum extern solvatisierten Ringschlussprodukt II, $\text{R} = \text{H}$. Bei dem gegen nukleophilen Angriff am α -Kohlenstoffatom mehr gehinderten Kation III, $\text{R} = \text{Me}$, aus (6), tritt auch Bildung des Aminoclefins IV unter Verlust eines Protons als Folgereaktion auf.



IV



V



VI

Im kationischen Zwischenprodukt sowohl aus (4) als auch aus (6) führt die Dehnung der $C_{\beta}-C_{\gamma}$ -Bindung zum Uebergangszustand V der Fragmentierung. Das Fehlen von Substitutionsprodukten bei der Hydrolyse von (4) und (6) spricht dafür, dass auch die Vorderseite des intern solvatisierten Carboniumiones III gegen Angriff des Lösungsmittels abgeschirmt ist, was durch die Ionenpaar-Formulierung III zum Ausdruck kommt.

Das tert. Chlorid (5) ionisiert, wie schon früher gezeigt worden ist^{1,3}, ohne Unterstützung durch die Aminogruppe zum gewöhnlichen Carboniumion VI, welches anschließend in Fragmentierungs-, Substitutions- und Eliminierungsprodukte übergeht.

Sowohl bei den primären als auch bei den sekundären und tertiären Chloriden wird die Beteiligung der Aminogruppe am Ionisierungsprozess durch die geminalen Methylgruppen am β -Kohlenstoffatom erhöht. Diese Wirkung kann zustande kommen, indem die Methylgruppen die Häufigkeit von quasi-Ringkonstellationen, wie in I und III, fördern, und indem sie den Valenzwinkel $C_{\alpha} C_{\beta} C_{\gamma}$ gegenüber einer Methylengruppe verkleinern.

Die drei erwähnten Mechanismen der Solvolyse von γ -Aminohalogeniden unterscheiden sich durch den Grad der Beteiligung des γ -Aminostickstoffatoms im Uebergangszustand. Im Falle von (1), (2) und (3) hat die Beteiligung nukleophilen Charakter. Bei (4) und (6) ist diese im wesentlichen elektrostatisch durch den atomaren Dipol des freien Elektronenpaares bedingt. Bei (5) ist die Aminogruppe überhaupt nicht mehr direkt an der Ionisierung beteiligt. Auffällig ist, dass der synchrone Fragmentierungsmechanismus, der bei starren γ -Aminohalogeniden mit geeigneter Stereochemie vorherrscht², beim vorliegenden Typus nicht auftritt.

³ Vergl. Dissertation F. Ostermayer, Basel 1958.