

NITRIERUNG VON PENTAMETHYLBENZOL IN TETRAMETHYLENSULFON:
EINE DESAKTIVIERENDE WIRKUNG VON METHYLGRUPPEN BEI EINER
ELEKTROPHILEN AROMATISCHEN SUBSTITUTION

P. Kreienbühl und Hch. Zollinger

Technisch-Chemisches Laboratorium

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(Received 7 April 1965)

Die von Olah und Mitarbeitern (1) (2) beobachtete kleine Substratselektivität bei der Nitrierung von Aromaten mittels isolierter Nitroniumsalze in Tetramethylensulfon (TMS, Sulfolan) lässt auf einen andern Mechanismus oder andere reaktionsgeschwindigkeitslimitierende Schritte dieser Substitution schliessen. Olah et al. schliessen aus der ungefähren Parallelität der Substratselektivität alkylierter und halogenerter Benzole mit den Stabilitäten entsprechender Elektronendonator-Akzeptorkomplexe, dass hier nicht die Bildung des σ -Komplexes, sondern diejenige des (orientierten) π -Komplexes geschwindigkeitslimitierend ist.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Strukturaufklärung von Zwischenprodukten elektrophiler aromatischer Substitutionen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie (3) (4) schien es uns von Interesse, unsere Erfahrungen auf Nitrierungen in TMS zu übertragen.

Die Nitrierung von Pentamethylbenzol (PMB) mit Nitroniumtetrafluoroborat in TMS ist im Gegensatz zu den von Olah untersuchten Reaktionen von Benzol, Toluol, den isomeren Xylolen und Mesitylen langsam. Beim Zusammengeben der Nitro-

niumsalzlösung in TMS mit derjenigen von PMB wird das Gemisch sofort gelbbraun. Das ultraviolette und sichtbare wie auch das Kernresonanzspektrum des Gemisches entspricht nicht der Summe der Spektren der Ausgangsstoffe (Tabelle 1).

TABELLE 1

UV- und NMR-Spektren von PMB, Nitroniumtetrafluoroborat, ihrem Additionsprodukt und Nitro-PMB in TMS bei 30 °C

	UV-Spektrum			NMR ^{c)} arom. CH τ
	λ_{max} ^{a)}	ϵ_{max}	$\epsilon_{486 \text{ nm}}$ ^{b)}	
PMB	< 300 nm	-	-	3,24
NO_2BF_4	d)	-	-	-
Addukt	339 nm	2745	324	0,64
Nitro-PMB	302 nm	504	5,9	-

a) Nur langwelligstes Maximum

b) Extinktion bei der Wellenlänge der kinetischen Messungen

c) Varian A-60 Gerät

d) Auf Extinktion $\epsilon = 0$ abgeglichen (Cary, Mod. 11)

Die Bildung der Reaktionsprodukte haben wir kinetisch in verschiedener Weise verfolgt:

a) Durch Verfolgen der Extinktion bei 486 nm im Beckman DU-Spektrophotometer,

b) durch Abstoppen der Reaktion mit H_2O und gaschromatographische Bestimmung von noch vorhandenem PMB und gebildetem Nitro-PMB.

Die gaschromatographische Produktanalyse ergab, dass die Ausbeute an Nitro-PMB - zumindest unter den angewandten Reaktionsbedingungen - nur 15 - 30 % der Theorie beträgt und viel Harze unbekannter Konstitution entstehen. Darauf ist es vermutlich zurückzuführen, dass die Streuung der aus den Messungen berechneten Geschwindigkeitskonstanten sehr gross ist und die spektrophotometrisch bestimmten Konstanten kleiner sind (Bildung von Sekundärprodukten, die im Absorptionsgebiet des Adduktes Banden aufweisen). Alle Konstanten werden mit zunehmendem Umsatz kleiner.

Wir berichten trotzdem schon heute in dieser vorläufigen Mitteilung über unsere Resultate, weil sich daraus ergibt, dass diese Nitrierung kinetisch nicht erster Ordnung in jeder Reaktionskomponente, gesamthaft also zweiter Ordnung ist, sondern erster Ordnung bezüglich der in kleinerer Konzentration vorliegenden Komponente, jedoch kinetisch unabhängig von der Konzentration des Eduktes im Ueberschuss ist. Die in Tabelle 2 zusammengestellten, aus den Messdaten auf die Zeit $t = 0$ extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten 1. und 2. Ordnung (k_I bzw. k_{II}) lassen erkennen, dass wohl die Konstanten 1. Ordnung, nicht aber diejenigen 2. Ordnung innerhalb der experimentellen Streuung konzentrationsunabhängig sind.

TABELLE 2

Kinetik der Reaktion von PMB und $\text{NO}_2^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ in TMS bei 25 °C

Messtechnik	Konzentration (Mol/l)		PMB: NO_2^{\oplus}	Geschwindigkeitskonstanten	
	PMB	$\text{NO}_2^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$		k_I (sec^{-1})	k_{II} ($1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)
Extinktionsabnahme bei 486 nm	0,035	0,035	1:1	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$62,1 \cdot 10^{-6}$
	0,14	0,14	1:1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$14,3 \cdot 10^{-6}$
	0,105	0,035	3:1	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$95,8 \cdot 10^{-6}$
	0,0875	0,035	2,5:1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$42,4 \cdot 10^{-6}$
	0,14	0,35	1:2,5	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$
Gaschromatographie	0,167	0,098	1,7:1	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
	0,25	0,147	1,7:1	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Wir schliessen aus diesen Ergebnissen, dass entsprechend der Diskussion von de la Mare und Ridd (5) die Adduktbildung ein Nebengleichgewicht darstellt oder - wahrscheinlicher - dass bei dieser Nitrierung die Edukte in einem rasch sich einstellenden ($\tau_{\frac{1}{2}} < 1 \text{ sec}$) und auf der Seite des Adduktes liegenden Gleichgewicht mit dem Addukt stehen und dass dieser Komplex in langsamer monomolekularer Reaktion ($\tau_{\frac{1}{2}} > 20 \text{ Std}$) zu den Produkten, insbesondere zu Nitro-PMB reagiert.

Die hier mitgeteilten kinetischen Daten sind nicht mit dem von Olah et al. (2) postulierten Mechanismus der Nitrierungen in TMS vereinbar. Wir möchten darauf hinweisen, dass hingegen die Untersuchungen Olah's über die Nitrierung von Benzol, Toluol, den Xylolen, Mesitylen und anderer Aromaten ebenfalls durch ein rasches, vorgelagertes Gleichgewicht der Edukte mit einem thermodynamisch stabileren Addukt und geschwindigkeitslimitierenden Zerfall des Adduktes in die Substitutionsprodukte erklärt werden können. Die merkwürdig kleinen und zum Teil inversen Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen Alkylaromaten und Benzol wären dabei durch einen stärkeren Einfluss der Methylgruppen auf die freien Energieniveaus' der Addukte als auf die Niveaus der geschwindigkeitslimitierenden Ubergangszustände zu begründen. Daraus ergibt sich auch eine Erklärung für die überraschende Verlangsamung einer elektrophilen aromatischen Substitution durch die Einführung von Methylgruppen. Dass es sich dabei nur zum kleinsten Teil um eine sterische Hinderung an der Reaktionsstelle handeln kann, erkennt man am Vergleich unserer PMB-Nitrierung mit derjenigen von Mesitylen (nach Olah: $\tau_{\frac{1}{2}} < 5 \text{ sec}$), bei der sich ebenfalls 2 Methylgruppen in o-Stellung zur reagierenden CH-Gruppe befinden.

Interessant sind die Resultate der konkurrenzierenden Nitrierungen von Benzol-PMB-Gemischen. Da Benzol allein sehr rasch, PMB allein aber langsam nitriert wird, wäre zu erwarten, dass ein Gemisch im Molverhältnis Benzol:PMB:NO₂[⊕] = 10:1:0,2

nach kurzer Zeit 0,2 Molteile Nitrobenzol liefern sollte. Nach 15 Min. konnten wir jedoch keine Nitrierungsprodukte, also auch kein Nitrobenzol isolieren. Ein entsprechendes Gemisch im Verhältnis 10:1:2 liefert jedoch nach 15 Min. 1 Molteil Nitrobenzol und Spuren von Nitro-PMB. Diese Resultate lassen sich so verstehen, dass die Bildung des PMB: Nitronium-Adduktes sehr rasch und praktisch vollständig ist und so die Konzentration freier Nitroniumionen extrem herabsetzt, sodass man gerade soviel Nitrobenzol findet, wie der Konzentration von nicht komplex gebundenen Nitroniumionen entspricht.

Diese Konkurrenzversuche werfen Licht auf die mit Olah's Resultaten nicht übereinstimmenden Befunde von Ritchie und Win (6), die die von Olah aus Zweiermischungen berechneten Geschwindigkeitsverhältnisse bei Gemischen von 4 Kohlenwasserstoffen nicht reproduzieren konnten. Die Konkurrenzmethode zur Berechnung relativer Reaktionsgeschwindigkeiten aus dem Produktenverhältnis ergibt nur dann die effektiven Reaktivitäten der verschiedenen Substrate, wenn keine vorgelagerten Gleichgewichte vorhanden sind.

Wir sind zur Zeit mit Untersuchungen über die Struktur der Addukte von PMB und Nitroniumsalzen beschäftigt.

LITERATUR

1. G.A. Olah und S.J. Kuhn, Chem. and Ind. 1956, 98; G.A. Olah S.J. Kuhn und A. Mlinko, J. Chem. Soc. 1956, 4257.
2. G.A. Olah, S.J. Kuhn und S. Flood, J. Am. Chem. Soc. 83 4564, 4571, 4581 (1961); vgl. auch G.A. Olah und S.J. Kuhn in Friedel Crafts and Related Reactions (ed. G.A. Olah), Interscience Publ. New York 1964, Band III, 1393 - 1491.
3. M. Christen, W. Koch, W. Simon und Hch. Zollinger, Helv. Chim. Acta 45, 2077 (1962).
4. W. Koch und Hch. Zollinger, Helv. Chim. Acta, im Druck (1965).
5. P.B.D. de la Mare und J.H. Ridd, Aromatic Substitution, London 1959, S. 43.
6. C.D. Ritchie und H. Win, J. org. Chem. 29, 3093 (1964).