

STABILE σ -KOMPLEXE -
EIN BEITRAG ZUM MECHANISMUS DER AROMATENALKYLIERUNG ¹⁾

R. Niess, K. Nagel und F. Effenberger
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 2 July 1968; received in UK for publication 5 July 1968)

Da man bei der Alkylierung von Aromaten nur einen unbedeutenden kinetischen Isotopeneffekt beobachtet, wird die Bildung des π - oder des σ -Komplexes als geschwindigkeitsbestimmend angenommen ²⁾.

Die einzigen bisher isolierten Zwischenverbindungen bei der Alkylierung ³⁾ sind nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich keine echten σ -Komplexe, sondern liegen als orientierte π -Komplexe vor ⁴⁾.

Die Bildung eines σ -Komplexes, als Teilreaktion der Alkylierung, ist als nucleophiler Angriff des Aromaten an einem positivierten Kohlenstoff aufzufassen.

H. C. Brown postulierte auf Grund von Konkurrenzreaktionen, daß primäre und sekundäre Alkylhalogenide nach einem S_N2 -Mechanismus reagieren, tertiäre hingegen erst ionisieren und das gebildete Carboniumion dann im Sinne eines S_N1 -Mechanismus weiter reagiert ⁵⁾.

A. Streitwieser konnte zeigen, daß optisch aktives 2-Propanol-1- D_3 mit BF_3 und Benzol zu mehr als 95 % racemisiertes 2-Phenylpropan-1- D_3 liefert, ein S_N2 -Mechanismus in diesem Falle also nicht vorliegen kann, und er schlägt deshalb für die Alkylierung mit sekundären Alkylverbindungen einen S_N1 -Solvolyse-Mechanismus vor ⁶⁾.

Für die Betrachtung der Aromatenalkylierung als nucleophile Reaktion ist die geringe Nucleophilie der Aromaten und die dadurch notwendige Verwendung von Kata-

lysatoren von Nachteil, da ein reiner S_N2 -Mechanismus dadurch praktisch nicht realisierbar ist.

Eine Ausnahme bilden lediglich die stark nucleophilen Phenole, für die bei der C-Alkylierung ein reiner S_N2 -Mechanismus nachgewiesen wurde ⁷⁾, wobei jedoch in diesem Fall kein echter σ -Komplex als Zwischenverbindung auftritt, sondern ein Cyclohexadienon.

Die von uns kürzlich beschriebenen 1.3.5-Trisdialkylaminobenzole ⁸⁾ erschienen uns wegen ihrer großen C-Nucleophilie geeignet, mit Alkylierungsmitteln nach S_N2 zu σ -Komplexen zu reagieren.

Es gelingt tatsächlich primäre und sekundäre Alkylhalogenide unter milden Bedingungen und ohne Verwendung von Katalysatoren mit 1.3.5-Tripyrrolidinobenzol (1) zu salzartigen 1:1-Verbindungen umzusetzen, deren σ -Komplexstruktur 2 durch ¹H-NMR-Spektren eindeutig gesichert ist und die erst durch Behandlung mit starken Basen die Alkylaromaten 3 liefern (Tabelle).

5 mMol 1 werden in 20 ccm Dimethoxyäthan (DMA) gelöst und dazu 5 mMol des Alkylhalogenids gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelbraun und nach einiger Zeit scheiden sich die Verbindungen 2 in kristalliner Form ab.

Zur Freisetzung der Basen 3 werden die σ -Komplexe 2 in Methanol gelöst und mit der berechneten Menge Natriummethylat versetzt, wobei eine Farbänderung von dunkelgrün nach gelb festzustellen ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt von der Methyl- zur Isopropylverbindung ab. Eine Abstufung der Reaktivität, die auch sonst bei S_N2 -Reaktionen beobachtet wird.

Das Anion in 2 ist unter geeigneten Bedingungen austauschbar. So haben wir in mehreren Fällen Jodid mittels Silberperchlorat oder Silbertetrafluoroborat durch Perchlorat bzw. Tetrafluoroborat ersetzt.

Genaue kinetische und stereochemische Untersuchungen, sowohl der σ -Komplexbildung als auch der Deprotonierung sind in Bearbeitung, wobei bei der Rearomati-

sierung die Geschwindigkeiten der Deprotonierung und Dedeuterierung verglichen werden sollen.

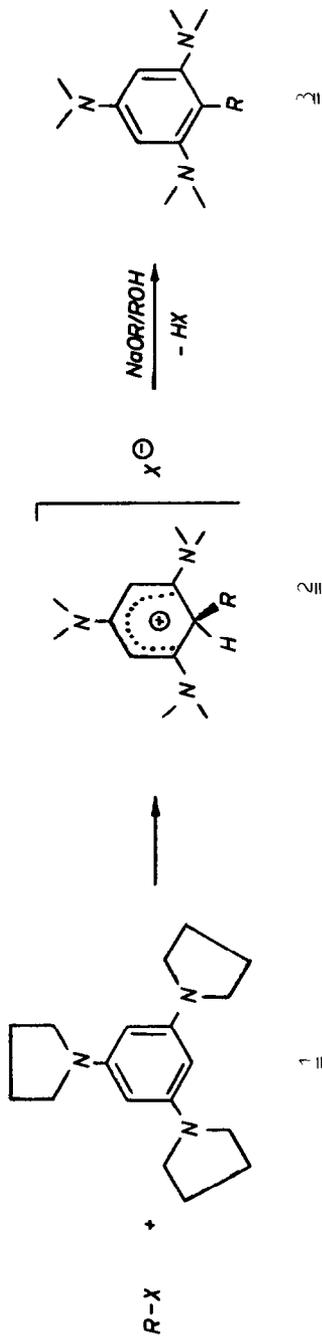
Die Isolierung stabiler σ -Komplexe ermöglicht die getrennte Untersuchung von Teilschritten bei der Aromatenalkylierung.

Aus einer genauen Kenntnis der Teilreaktionen sollten auch Schlußfolgerungen über den Verlauf von Alkylierungen, bei denen keine Zwischenverbindungen isolierbar sind, möglich sein.

Literaturverzeichnis

- 1) "Aminobenzole V"; IV. Mitteil.: F. Effenberger und R. Niess, Chem. Ber. im Druck
- 2) G.A.Olah, S.H.Flood, S.J.Kuhn, M.E.Moffatt und N.A.Overchuck, J. Amer. chem. Soc. 86, 1046 (1964)
- 3) G.A.Olah und S.J.Kuhn, J. Amer. chem. Soc. 80, 6541 (1958)
- 4) R.Nakane, T.Oyama und A.Natsubori, J. Org. Chem. 33, 275 (1968)
- 5) H.C.Brown und H.Jungk, J. Amer. chem. Soc. 78, 2181 (1956)
- 6) A.Streitwieser, Jr. und P.J.Stang, J. Amer. chem. Soc. 87, 4953 (1965)
- 7) H.Hart und H.S.Eleuterio, J. Amer. chem. Soc. 76, 516 (1954)
- 8) F.Effenberger und R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967)

TABELLE



R-X	Reakt. Beding.		1		2		3	
	Temp.	Std.	Ausb. %	Schmp. °C	Form	Ausb. %	Schmp. °C	
Methyljodid	25 °	24	90	216-221 (Zers.)	gelbe Kristalle (HCCl ₃ /Äther)	86	111-112	
Äthyljodid	25 °	24	24	237-242 (Zers.)	gelbe Kristalle (HCCl ₃ /Äther)	82	80-81	
Isopropyljodid	80 °	14	87	185-187 (Zers.)	braungelbe Nadeln (CH ₃ OH/Äther)	90	132	
Benzhydrylbromid	80 °	16	90	180-185	grüne Kristalle	90	153-155	