

# KETTENLÄNGEEFFEKTE BEI ALKYL-ARYLVERBINDUNGEN

## ÜBER DIE STEUERUNG DER NITRIERUNG VON ALKYLBENZOLEN UND ALKYLARYLÄTHERN DURCH ALKYLKETTEN VON C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>

L. BRANDT und R. VERBESSELT

Laboratorium voor Algemene Scheikunde II Universiteit van Leuven  
ole Croylaun, 46, 3030 Heverlee België

(Received in Germany 9 June 1971; Received in the UK for publication 22 July 1971)

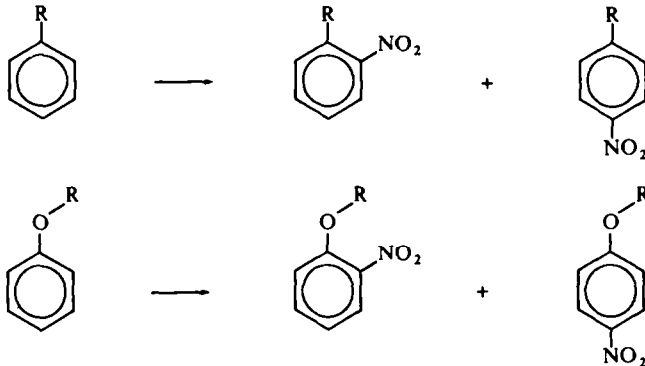
**Zusammenfassung.** Mononitrierung an Alkylbenzole und an Alkylarylätthern ergeben eine durch Länge der Alkylkette gesteuertes Isomerenverhältnis an *ortho*- und *para*-Nitroverbindung. Die Transmission der erhöhten  $\sigma$ -Elektronendichtigkeit vom Alkylkettenende nach dem aromatischen System verläuft leichter bei Alkylarylätthern als bei Alkylbenzolen. Dieses zeigt, dass die Steuerung der Reaktion vorwiegend elektronisch durch die Paraffinkettenlänge erfolgt, obschon ein bestimmter Beitrag eines sterischen Effektes nicht völlig zu vernachlässigen ist.

**Abstract**—Mononitration of alkylbenzenes and alkylarylethers leads to an isomer ratio of *ortho* and *para* nitro compounds which depends on the length of the paraffin chain. The transmission of the higher  $\sigma$  electron density from the end of the alkylchain to the aromatic system gets easier for alkylarylethers than for alkylbenzenes. These results support that the isomer ratio of this reaction is determined mainly by electronic effects in the paraffin chain although some steric effect cannot quite be excluded.

Es IST AUFFALLEND, dass die Mehrheit der Untersuchungen im Verband mit alkylsubstituierten aromatischen Verbindungen auf kleinere Alkylsubstituenten, von Methyl bis n-Pentyl neben Isopropyl, tertiären Butyl und Neopentyl, beschränkt bleiben. Mit Ausnahme der Arbeiten von Sir Robert Robinson<sup>6-9</sup> trifft man selten Untersuchungen über aromatische Moleküle mit Alkylsubstituenten, die zwanzig oder mehr Kohlenstoffatome haben. Neben Syntheseschwierigkeiten ist eine der wichtigsten Ursachen hierfür, was man die "Sättigungstheorie für homologe Alkylketten" nennen könnte. Bis vor zehn Jahren hielt das Argument noch stand, dass die elektronischen Effekte, welche durch Struktur-Reaktivitätskorrelationen ins Leben gerufen werden, schnell nach einem Sättigungszustand streben, so dass bei Kettenlängen von vier bis fünf Kohlenstoffatomen an, bei weiterer Zufügung von einer weiteren Methylengruppe in die Alkylkette, keine fühlbaren Reaktivitätsveränderungen mehr auftreten sollten. In den letzten Jahren wird diese Sättigungstheorie jedoch mit durch die Tatsache begründet, dass die heutigen Messtechniken genauere Untersuchungen zulassen, wodurch verschiedene Wahrnehmungen in Zweifel gezogen werden. Wir wollen in diesem Zusammenhang besonders auf neuere Artikel von F. Korte und Mitarbeitern verweisen,<sup>1-5</sup> worin neben interessanten experimentellen Gegebenheiten eine sehr gute Bibliographie dieses Untersuchungsgebietes angegeben wurde. Es erscheint uns dann auch total überflüssig, diese bibliographischen Gegebenheiten nochmals zu wiederholen. Wie sich zeigen wird, können unsere experimentellen Resultate als eine zusätzliche Bestätigung der

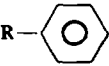
experimentellen Wahrnehmungen und Schlüsse von Sir Robert Robinson. F. Korte und Mitarbeitern angesehen werden.

Wir sind dem Einfluss der Alkylkettenlänge auf die Isomerenverteilung in der Nitrierung der Alkylbenzole und Alkyl-Aryläther mit unverzweigten Alkylketten nachgegangen.



In beiden Fällen wird, bis auf leichte Abweichungen je nach der verwendeten Nitrierungsmethode, für die niedrigsten Terme der homologen Reihen ungefähr 60% *Ortho*-Isomer und 40% *Para*-Isomer geformt. Der *Meta*-Gehalt ist klein (1%–3%) und zwischen den Reproduzierbarkeitsgrenzen begriffen.


TABELLE 1. EINFLUSS DER KETTENLÄNGE R AUF DAS ISOMERENVERHÄLTNIS IN DER NITRIERUNG VON ALKYLBEENZOLEN, BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN UND MIT VERSCHIEDENEN NITRIERMITTELEN

R— 	Nitriermittel: HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HOAc			Nitriermittel: HNO <sub>3</sub> /Ac <sub>2</sub> O	
	25° ½°/P	35° ½°/P	45° ½°/P	25° ½°/P	40° ½°/P
Me	0.78	0.75	0.71	0.86	0.75
Et	0.40	0.37	0.34	0.48	0.44
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.36	0.33	0.31	0.44	0.42
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>			0.25	0.42	0.41
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>				0.43	0.40
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>				0.42	0.43
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>				0.44	0.40
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>				0.44	0.41
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>				0.42	
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>				0.45	

In Tabelle 1 wird die Isomerenverteilung, die wir bei der Nitrierung einer homologen Reihe von Alkylbenzolen gefunden haben, wiedergegeben. Die Isomerenverteilung wurde auf gaschromatographischem Weg bestimmt.

In Tabelle 2 geben wir die Isomerenverteilung an, die wir bei der Nitrierung von einer homologen Reihe von Alkyl-Aryläthern gefunden haben. Die Isomerenverteilung wurde sowohl auf gaschromatographischem Weg als durch kombinierte UV-TLC-Analyse bestimmt und ist ausgedrückt in ( $\frac{1}{2}$  o/P).

TABELLE 2. EINFLUSS DER KETTENLÄNGE R AUF DAS ISOMERENVERHÄLTNISS IN DER NITRIERUNG VON ALKYL-ARYLÄTERN BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN MIT NITRIERMITTEL  $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$

R—O— 	Resultate der GLC-Analyse			Resultate der kombinierten UV-TLC-Analyse	
	5° $\frac{1}{2}$ °/P	25° $\frac{1}{2}$ °/P	45° $\frac{1}{2}$ °/P	25° $\frac{1}{2}$ °/P	45° $\frac{1}{2}$ °/P
Me	1.19	0.81	0.76	0.76	
Et	1.34	0.97	0.88	0.98	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1.41	1.17	1.04	1.19	
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1.59	1.26	1.08	1.34	
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	1.71	1.41	1.11	1.40	
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>			1.13	1.46	
C <sub>14</sub> H <sub>27</sub>			1.15		1.23
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>			1.34		1.37

Wie gesagt, müssen diese Resultate als eine Erhärtung der experimentellen Resultate, erhalten durch Sir Robert Robinson, F. Korte und Mitarbeiter bei der Nitrierung von Hydrochinonmethyl-Alkyldiäthern, angesehen werden. Demzufolge stimmen auch wir mit der Meinung dieser Untersucher überein, dass in langkettigen Alkyl-Aryläthern sehr wohl zugleich ein Ladungsgradient auftritt, wodurch am Kettenende eine erhöhte  $\sigma$ -Elektronendichte auftritt. Die durch uns durchgeführten Messungen wurden in der Sicht geplant, dass wenn der Ladungsgradient reell war, die Transmission dieses Effektes nach dem aromatischen System leichter verlaufen sollte, wenn zwischen der Alkylkette und dem aromatischen Kern ein Heteroatom eingeführt wurde, das noch freie, bewegliche Elektronenpaare besass.

Im Falle der Alkyl-Aryläther kommt man so zu einer besonderen Stabilisierung des Übergangszustandes Ia, wodurch eine Zunahme des *Ortho*isomeren in Funktion der Kettenlänge erklärbar wird.

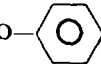


In Falle von Alkylbenzolen sollte der Elektronengradient der Alkylkette kaum bis zum aromatischen Kern gelangen, so dass eine Extrastabilisation vom Übergangszustand IIa wenig wahrscheinlich ist.



Demzufolge müssten wir einen konstanten Gehalt an *Orthoisomer* wiederfinden oder in jeder Beziehung eine merklich weniger ausgesprochene Zunahme von Orthogehalt in Funktion der Alkylkettenlänge als bei den Alkyl-Aryläthern. Die Tatsache jedoch, dass für die ersten drei Terme der homologen Alkylbenzolen eine Abnahme an Orthogehalt festgestellt wurde, sollte doch auf einen bestimmten Beitrag eines sterischen Effektes hinweisen, wodurch der elektrophile Angriff auf die Orthoposition erschwert wird. Dieser sterische Effekt wird jedoch nur dann in merklichem Masse die Reaktionsselektivität beeinflussen, wenn die Transmission des viel einflussreicheren  $\sigma$ -Elektronenüberschusses von der Alkylkette zum aromatischen Kern hin nicht durch eine zwischengeschaltete Transmissionsgruppe unterstützt wird. Wir meinen daher auch, dass ein vertieftes Studium über den Einfluss der Alkylketten auf die kinetischen und thermodynamischen Reaktionsfaktoren nötig ist, um den relativen Beitrag von sterischen und elektronischen Effekten festzulegen.

TABELLE 3. VERGLEICH DER ISOMERENANALYSE IN DER NITRIERUNG VON ALKYL-ARYLÄTERN FÜR ZWEI ANALYSEMETHODEN

R— 	Isomerenverhältnis (25°)					
	GLC	% <i>ortho</i>	TLC-UV	GLC	% <i>para</i>	TLC-UV
Me—	61.8		60.6	38.2		39.9
Et—	65.9		66.5	34.1		33.5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	70.1		70.5	29.9		29.5
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> —	71.7		72.8	28.3		27.2
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> —	73.9		73.7	26.1		26.3

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die gebrauchten Alkylbenzole und Alkyl-Aryläther wurden, bevor sie zu Nitrierungsversuchen verwendet wurden, gründlich durch Infrarotspektroskopie und gaschromatographische Analyse getestet.

#### Nitrierungsmethoden

*Methode A.* Man löst 0.01 Mol Alkylbenzol in 20 ml AcOH auf. Hieran wird eine Lösung von 1 ml HNO<sub>3</sub> 100% und 1.4 ml konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 5 ml AcOH zugefügt. Nach 3 Stunden Reaktionszeit wird Wasser zugegeben und die Lösung wiederholt mit Chloroform extrahiert. Die Chloroformschichten werden mit 5% NaHCO<sub>3</sub> gewaschen und auf CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Das Chloroform wird dann grösstenteils verdampft, um die Lösung ausreichend für die weitere Analyse zu konzentrieren.

*Methode B.* Man löst 0.01 Mol Alkylbenzol in 30 ml Ac<sub>2</sub>O. Dann wird eine Lösung von 0.02 Mol HNO<sub>3</sub> 65% in 5 ml Ac<sub>2</sub>O zugefügt. Die Reaktion wird für Alkylbenzol nach 2 Stunden und bei den entsprechenden Äthern nach 4 Stunden beendet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Methode A.

*Bestimmung der Isomerenverteilung durch gaschromatographische Analyse*

Die gaschromatographischen Bestimmungen des Isomerenverhältnisses in dem erhaltenen Reaktionsgemisch wurden durchgeführt mit dem Gaschromatograph Varian Aerograph Modell 713 (mit Flammenionisationsdetektion und Temperaturprogrammierung). Die Isomerentrennung wurde ausgeführt auf einer Aluminiumsäule von 14 ft. 3/8 Durchmesser, gefüllt mit 5% Carbowax 20 M-TPA und Aeropak 30 (100/120 Mesh). Die Temperatur wurde programmiert von 80° bis 200° à 10° per Min. Die Trennschärfe und Reproduzierbarkeit wurden gründlich mit Eichgemischen isomerer Nitro-Alkylbenzole und Nitro-Alkyl-Arylthern getestet. Die Reproduzierbarkeit der Analysen lag innerhalb 2%.

*Bestimmung der Isomerenverteilung durch Kombination von Ultraviolettspektroskopie und Dünnschicht-Absorptionschromatographie (TLC).*

Von allen untersuchten Alkyl-Arylthern wurden die übereinstimmenden *Ortho*- und *Para*-nitrosubstituierten Isomere nach klassischen Methoden dargestellt und durch Schmelzpunktbestimmung, Infrarotspektroskopie, Gaschromatographie und Dünnschichtchromatographie auf ihre Reinheit untersucht. Für jedes Isomere wurde dann eine UV-Eichkurve, \*zusammengestellt wozu die Transmission in Funktion der Konzentration des Isomeren aufgetragen wurde.  $\lambda_{\max}$  lag für *Ortho*- und Nitroisomere bei 323 nm und für *Para*-Nitroisomere bei 308 nm.

Die Messungen wurden auf einem "Bausch und Lomb Spectronic 505"-Spektrophotometer durchgeführt.

Die Nitrierungsprodukte (Methode B) der Alkyl-Arylthern wurden durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel G 0.7 mm (10 × 20 cm) getrennt. Als flüssige Phase wurde eine 2%-Methanolösung in *n*-Heptan gebraucht. Nach dermaligem Entwickeln erhielten wir eine deutliche Isomerenscheidung. Die RF-Werte der *Para*isomeren sind grösser als die der *Ortho*isomeren. Die Fleckenzonen wurden quantitativ auf einen Glasfilter gebracht und sechsmal mit Methanol eluiert. Die Methanolextrakte wurden dann in einem geeichten Messkolben auf ein totales Volumen von 50 ml gebracht. Diese Lösung wurde dann einer UV-Analyse unterworfen, und aus den zur Verfügung stehenden Eichkurven konnte dann die Isomerenkonzentration bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit dieser Methode wurde auch mit synthetischen Eichmengen kontrolliert und lag innerhalb 5%.

Die Resultate von beiden Analysemethoden stimmen gut überein (Tabellen 1 und 3). Die besprochenen Isomerenverteilungen und Isomerenverhältnisse sind jeweils das Resultat von drei einzelnen Experimenten. Per Experiment wurde die Isomerenanalyse auch dreimal ausgeführt.

*Danksagung*—Wir möchten in diesem Zusammenhang den Herren Professoren J. Verhulst und P. J. Sloodmaekers für das gezeigte Interesse und für den Gebrauch ihrer Laboratoriumsapparaturen unseren aufrichtigen Dank aussprechen.

Unser spezieller Dank gilt auch Herrn P. Valvekens für das Verrichten der gaschromatographischen Analysen.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> F. Korte und H. Höver. *Tetrahedron* **21**, 1287 (1965)
- <sup>2</sup> F. Korte, W. Klein und E. D. Schmid. *Ibid.* **22**, 93 (1966)
- <sup>3</sup> F. Korte, H. Schumacher, W. Klein und G. Daffertshofer. *Ibid.* **24**, 56, 5601 (1968)
- <sup>4</sup> H. Wamhoff, G. Häffer, H. Lander und F. Korte. *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 12 (1969)
- <sup>5</sup> H. D. Scharf, T. Fleischhauer und F. Korte. *Tetrahedron* **26**, 2071 (1970)
- <sup>6</sup> Sir R. Robinson und J. C. Smith. *J. Chem. Soc.* 392 (1926)
- <sup>7</sup> J. Allan, A. E. Oxford, R. Robinson und J. C. Smith. *Ibid.* 401 (1926)
- <sup>8</sup> L. J. Goldsworthy. *Ibid.* 1148 (1936)
- <sup>9</sup> R. Robinson. *J. Indian Chem. Soc.* **38**, 445 (1961)