

σ -Komplexe bei der Acylierung und Sulfonylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol – Darstellung, Reaktionen und Struktur^[1]

Von Peter Menzel und Franz Effenberger^[*]

Bei der Acylierung von Arenen wurden σ -Komplex-Zwischenstufen (Wheland-Zwischenverbindungen) nur im Fall der Reaktion von Alkylbenzolen mit Formylfluorid/Bortrifluorid erwähnt^[2], in neueren spektroskopischen Arbeiten jedoch nicht mehr^[3]; bei der Sulfonylierung persubstituierter Benzole konnten σ -Komplex-Zwischenstufen NMR-spektroskopisch gesichert werden^[4]. Die Isolierung solcher Komplexe gelang bei der Protonierung^[5], Alkylierung^[6] und Halogenierung^[7] der extrem elektronenreichen 1,3,5-Triaminobenzole; wir berichten hier über vergleichbare Untersuchungen bei der Acylierung und Sulfonylierung.

Versetzt man 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (1) in wasserfreiem Dichlormethan bei 0°C mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, so

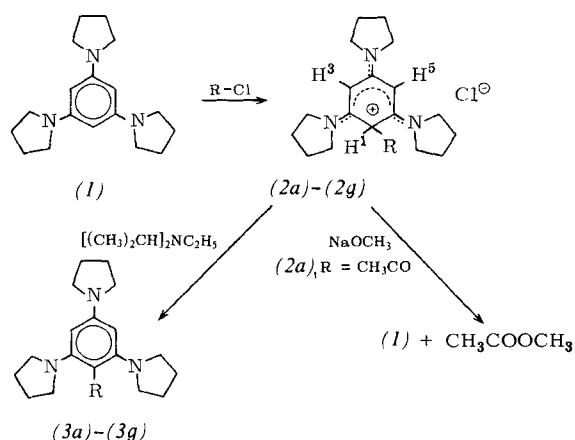


Tabelle 1. Dargestellte σ -Komplexe (2).

R	¹ H-NMR, δ [ppm] [a]		IR [cm ⁻¹] [b] C=N und C=C
	H ¹	H ^{3,5}	
(2a) CH ₃ CO	4.86	5.07	1610; 1520; 1435
(2b) C ₆ H ₅ CO	6.49	4.92	1615; 1523; 1430
(2c) CH ₃ SO ₂	5.66	5.00	
(2d) <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₂	5.55	4.63	1620; 1540; 1430
(2e) 9-Anthryl-SO ₂	5.75	3.84	1620; 1540; 1430
(2f) 1-Naphthyl-SO ₂	5.66	4.21	1620; 1545; 1427
(2g) 2-Methyl-1-naphthyl-SO ₂	5.58	$\left\{ \begin{array}{l} 4.59 \\ 3.93 \end{array} \right.$	1620; 1545; 1425

[a] TMS als interner Standard, 0.1 M in CDCl₃, 30°C.

[b] KBr-Preßling – diese drei intensiven Banden sind charakteristisch für σ -Komplexe von 1,3,5-Triaminobenzolen [9].

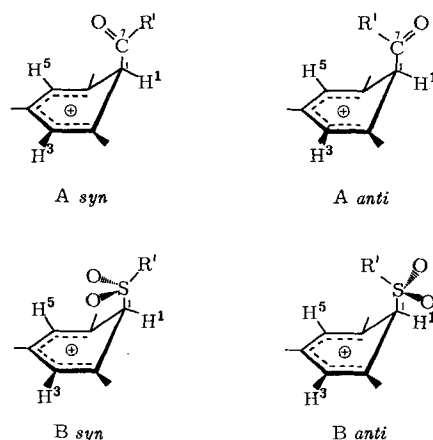
[*] Dr. P. Menzel und Prof. Dr. F. Effenberger
 Institut für Organische Chemie der Universität
 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

entstehen gelbbraune Lösungen, aus denen mit Äther die orangegelben σ -Komplexe (2a) bzw. (2b) ausgefällt werden können. Bei der Sulfonylierung von (1) mit Tosylchlorid läßt sich unter vergleichbaren Bedingungen (2d) isolieren, während das bei der Umsetzung mit Mesylchlorid gebildete (2c) nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann (Reaktion in CDCl_3). Die Verbindungen (2e), (2f) und (2g), die Aussagen zur Konformation der Wheland-Zwischenverbindungen^[8] ermöglichen, werden analog zu (2c) dargestellt (Tabelle 1).

Bis auf (2c) sind die σ -Komplexe (2) bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. Das Chlorid-Ion läßt sich mit AgClO_4 oder AgBF_4 austauschen.

Mit *N,N*-Diisopropyl-äthylamin gelingt die Deprotonierung von (2) zu (3); von Natriummethanolat wird nur (2a) nicht deprotoniert, sondern die Acetylgruppe abgespalten.

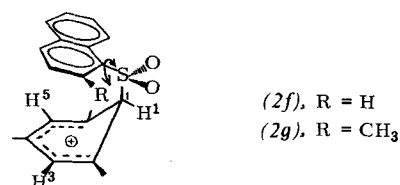
Für die σ -Komplexe vom Typ (2) mit $\text{R}=\text{CH}_3$ und $\text{R}=\text{Br}$ ist eine Winkelung des Cyclohexadienylumrings durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[10]. Wenn (2a)–(2g) ebenfalls nichtplanar sind, können sie aus sterischen Gründen nur in zwei extremen Konformationen (*syn* oder *anti*) vorliegen, die bei eingeschränkter Rotation um die C^1-C^7 - oder C^1-S -Bindung NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein sollten. Die NMR-Signale zeigen über einen weiten Temperaturbereich keine signifikante Änderung, die auf eine Rotation oder eine Änderung des Rotationsverhaltens hinweisen würde.



Bei den Acyl- σ -Komplexen (2a) und (2b) stimmen die Signale der olefinischen Protonen $\text{H}^{3,5}$ annähernd überein, während H^1 in (2b) gegenüber (2a) um 1.63 ppm nach niedrigerem Feld verschoben ist (Tabelle 1). Daher müssen die Acyl- σ -Komplexe in der *syn*-Konformation (A *syn*) vorliegen, die allein eine so starke Beeinflussung von H^1 durch das paramagnetische Anisotropiefeld des Phenylkerns zuläßt.

Die analogen Sulfonyl- σ -Komplexe (2c) und (2d) weisen dagegen unterschiedliche Resonanzen für $\text{H}^{3,5}$ und nahezu die gleiche Resonanz für H^1 auf; somit ist die *anti*-Konformation (B *anti*) anzunehmen. In dieser Anordnung kommen bei (2d) die olefinischen Protonen in den Bereich diamagnetischer Abschirmung durch den Tolytring, womit sich die Verschiebung nach höherem Feld gegenüber (2c) erklären ließe. Wenn diese Deutung zutrifft, sollte ein Anthracensulfonylkomplex den Effekt wesentlich ausgeprägter zeigen; tatsächlich erscheint das $\text{H}^{3,5}$ -Signal bei (2e) nochmals um 0.8 ppm nach höherem Feld verschoben, während das H^1 -Signal etwas nach niedrigerem Feld wandert. Für die Naphthalinsulfonylverbindung (2f), bei der nur ein Proton durch den anellierten Benzolring zusätzlich abgeschirmt wird, sind für H^3 und H^5

zwei Signale zu erwarten, die wie in (2d) und (2e) liegen. Gefunden wird jedoch nur ein Singulett mittlerer Lage, was auf einer raschen Klappbewegung des Naphthylrestes um die S-Arylbinding beruhen muß.



Beim Einbau einer Methylgruppe in die β -Position von (2f) ist ein solches Durchschwingen aus sterischen Gründen nicht mehr möglich: erwartungsgemäß ist bei (2g) das Signal von $\text{H}^{3,5}$ aufgespalten. Parallel zur wachsenden Abschirmung der olefinischen Protonen mit zunehmender Größe des π -Systems zeigt das H^1 -Signal in der Reihe (2d) \rightarrow (2f) \rightarrow (2e) eine systematische Verschiebung nach niedrigerem Feld, was die Fixierung der Arylreste über dem Cyclohexadienylumsystem zusätzlich bestätigt. Eine unterschiedliche Konformation von Acyl- und Sulfonyl- σ -Komplexen wäre bei planarer Struktur nicht möglich; auch der starke Einfluß der Arylreste auf die Lage des $\text{H}^{3,5}$ -Signals wäre nur schwer zu erklären. Aufgrund dieser Befunde kann es daher als erwiesen gelten, daß die σ -Komplexe (zumindest von Triaminobenzolen) auch in Lösung in einer gewinkelten Konformation vorliegen, wobei der Substituent an C^1 eine axiale Stellung einnimmt.

Eingegangen am 16. September 1974 [Z 116]

[1] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: F. Effenberger u. K. Huthmacher, Angew. Chem. 86, 409 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 86, 409 (1974). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] G. A. Olah u. J. S. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6541 (1958).

[3] G. A. Olah, H. C. Lin u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3667 (1972).

[4] A. N. Detsina u. V. A. Koptuyug, Zh. Org. Khim. 8, 2158 (1972); Chem. Abstr. 78, 57931 u (1973).

[5] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[6] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Lett. 1968, 4265.

[7] P. Menzel u. F. Effenberger, Angew. Chem. 84, 954 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 84, 922 (1972).

[8] P. Rys, P. Skrabal u. H. Zollinger, Angew. Chem. 84, 921 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 84, 874 (1972).

[9] P. Fischer, Dissertation, Universität Stuttgart 1970.

[10] Winkel zwischen planarem Pentadienylum-Teil und tetraedrischem C^1 , ca. 15° ; J. J. Steszowski, persönliche Mitteilung.