

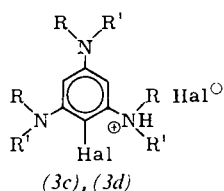
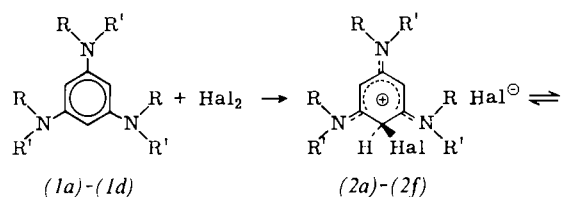
σ -Komplexe bei der Halogenierung von Aminobenzolen – Isolierung und Folgereaktionen^[1]

Von Peter Menzel und Franz Effenberger^[*]

σ -Komplex-Zwischenstufen sind bei der elektrophilen Aromatensubstitution bislang nur für Protonierung und Alkylierung^[2] sicher nachgewiesen worden^[2a]. Aufgrund der extremen Mesomeriestabilisierung gelingt bei der Protonierung und Alkylierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol^[3a, b] ihre Isolierung.

Der primäre Isotopeneffekt bei der Bromierung von 1,3,5-Tri-tert.-butylbenzol^[4] und die bereits unterhalb 100°C zu beobachtende Reversibilität der Bromierung von *N,N*-Di-alkylanilinen^[5] sind Hinweise für das Auftreten von Halogen- σ -Komplexen mit längerer Lebensdauer, wobei im ersten Fall sterische, im zweiten elektronische Faktoren für die Stabilisierung verantwortlich sind. Bei der NMR-spektroskopisch nachgewiesenen Zwischenverbindung der Bromierung von 2-Hydroxynaphthalin-6,8-disulfonsäure handelt es sich dagegen nicht um einen σ -Komplex, sondern um die damit tautomere chinoidale Verbindung^[6]; eine entsprechende chinoidale Zwischenstufe konnte bei der Bromierung sterisch gehinderter Phenole isoliert werden^[7].

Tropft man Brom bei -60°C zu Tris(dialkylamino)benzolen (1) in wasserfreiem Chloroform, so entstehen tiefrote Lösungen, aus denen durch Zugabe von Äther die dunkelroten σ -Komplexe (2a) bis (2d) ausgefällt werden können. (2a) und (2b) sind bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil, dagegen lagern sich (2c) und (2d) langsam in die *N*-protonierten Aminobrombenzole (3c)

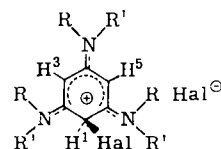


	R	R'	Hal
(a)	—(CH ₂) ₄ —		Br
(b)	CH ₃	CH ₃	Br
(c)	—(CH ₂) ₅ —		Br
(d)	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		Br
(e)	—(CH ₂) ₄ —		Cl
(f)	CH ₃	CH ₃	Cl

bzw. (3d) um. Bei der Chlorierung der Aminobenzole (1) mit Sulfurylchlorid oder Chlor unter vergleichbaren Bedingungen läßt sich (2e) isolieren; (2f) ist NMR-spektroskopisch nachweisbar und kann nur mit dem weniger nucleophilen Tetrafluorborat als Gegenion in Substanz erhalten werden. Durch Anionenaustausch mit AgBF₄ sind aus allen Halogeniden (2a) bis (2f) die Tetrafluoro-

borate zugänglich, die erwartungsgemäß stabiler sind als die Halogenide und sich daher für weitere Untersuchungen besser eignen. Die Struktur der σ -Komplexe (2) ist spektroskopisch und durch chemische Reaktionen eindeutig gesichert; einige charakteristische NMR- und UV-Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. ¹H-NMR- und UV-spektroskopische Daten der Halogen- σ -Komplexe (2a) bis (2f).

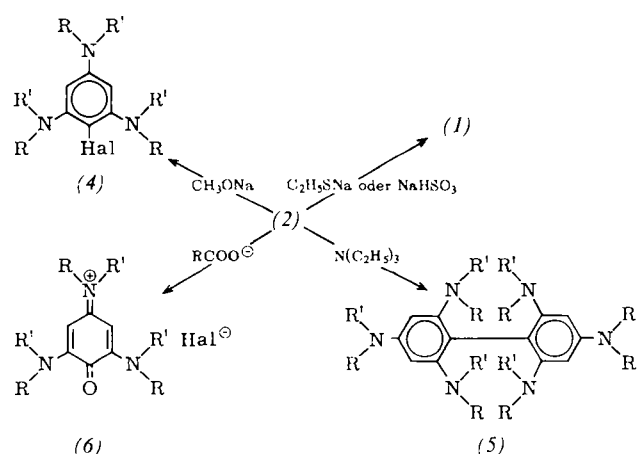


	¹ H-NMR-Daten [a]		UV-Absorptionen in CHCl ₃ λ_{max} (nm) (ϵ)
	H ¹	H ^{3,5}	
(2a)	6.12	4.8	250 (16200), 360 (14300), 490 (4600)
(b)	5.78	4.99	250 (12900), 355 (10500), 484 (3600)
(c)	5.92	5.28	256 (13900), 368 (9300), 488 (3000) [b]
(d)	6.44	5.61	250 (18800), 365 (14200), 488 (5500) [b]
(e)	6.13	4.79	250 (13200), 348 (13900), 466 (6100)
(f)	5.88	5.01	

[a] δ -Werte (ppm) bezogen auf TMS als internen Standard. Lösung: 0.5 M in CDCl₃.

[b] UV-Spektrum des Tetrafluorborats.

Während die intermediär auftretenden σ -Komplexe bei normalen Kernhalogenierungen sofort unter Deprotonierung weiterreagieren, lassen sich bei den in Substanz isolierten σ -Komplexen (2) die Folgereaktionen in verschiedene Richtungen lenken. Mit starken Basen entstehen unter Protonenabspaltung Halogenaromaten (4); starke Nucleophile oder Reduktionsmittel lösen aus (2) ein Halogenkation ab unter Rückbildung von (1). Mit tert. Aminen



reagieren (2a) und (2b) zu Biphenylen (5), bei deren Bildung wir Radikalzwischenstufen annehmen. Diese Biphenyle entstehen unter unseren Reaktionsbedingungen auch bei der Umsetzung von (1) mit Jod oder Jodchlorid. Bei der Reaktion von (2) mit Carboxylat-Ionen lassen sich neben (1) Chinonimoniumsalze (6) isolieren. Daß deren Bildung durch Einwirken von Luftsaurestoff erfolgt, haben wir mit Sicherheit ausschließen können. Ob hierbei Cyclohexadienyl-Dikationen als reaktive Zwischenstufen auftreten oder ob intermediär gebildete Carbon-

[*] Dr. P. Menzel und Prof. Dr. F. Effenberger
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstr. 14-18

säurehypohalogenite die σ -Komplexe (2) zu (6) oxidieren, wird noch untersucht.

Eingegangen am 31. Juli 1972 [Z 695]

[1] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: P. Fischer, W. Kurtz u. F. Effenberger, Chem. Ber., im Druck. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. Den Herren cand. chem. W. Kinza, K. Hermann und G. Pilidis danken wir für experimentelle Mitarbeit.

[2] G. A. Olah, R. H. Schloßberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly u. G. D. Mateescu, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2034 (1972); dort weitere Literaturzitate.

[2a] Anmerkung bei der Korrektur: Olah et al. [J. Amer. Chem. Soc. 94, 3667 (1972)] gelang jetzt erstmals der NMR-spektroskopische Nachweis von σ -Komplexen bei der Nitrierung und Chlorierung per-substituierter Benzole, wo Weiterreaktion zum Substitutionsprodukt nicht möglich ist.

[3] (a) F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967); (b) R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Lett. 1968, 4265.

[4] P. C. Myhre, Acta Chem. Scand. 14, 219 (1960).

[5] F. Effenberger u. P. Menzel, Angew. Chem. 83, 535 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 493 (1971).

[6] M. Christen u. H. Zollinger, Helv. Chim. Acta 45, 2057 (1962).

[7] V. V. Ershov u. A. A. Volod'kin, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1962, 680; Chem. Abstr. 57, 12337c (1962).