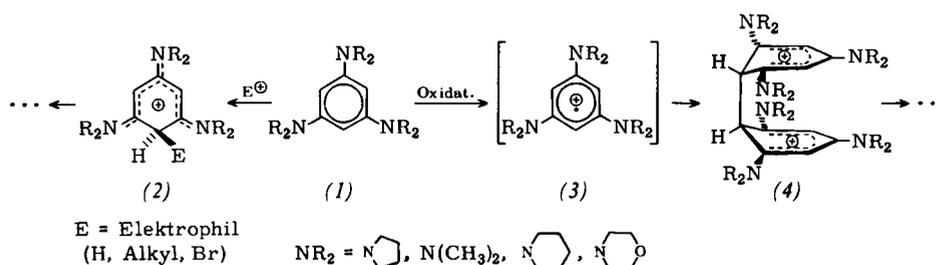


Modellreaktionen zur elektrophilen Substitution an Aromaten

Von Franz Effenberger^[*]

Als Modellverbindungen zum Studium elektrophiler Aromatenreaktionen sind symmetrische Triaminobenzole besonders geeignet; der kumulierte positiv-elektromere Einfluß dreier zueinander *meta*-ständiger Dialkylaminogruppen in (1) vermag kationische Zwischenstufen soweit zu stabilisieren, daß Teilschritte der elektrophilen Substitution getrennt untersucht werden können. Die stabilisierende Wirkung steigt in der Reihe Morpholino < Piperidino < Dimethylamino < Pyrrolidino. Bei genauer Berücksichtigung von Anisotropieeffekten läßt sich aus der Lage der ¹H-NMR-Signale der Kernprotonen die mesomere Wechselwirkung der einzelnen Aminogruppen mit dem aromatischen π -System durch HMO-Rechnungen auch quantitativ gut erfassen.



Bei der Protonierung, Alkylierung und Bromierung von Tripyrrolidinobenzol sind die σ -Komplexe (2) in Substanz isolierbar; in einigen Fällen kann Primärreaktion am Stickstoff von (1) und anschließende Umlagerung zu (2) nachgewiesen werden. Anders als bei den von Olah gefundenen Zwischenstufen handelt es sich bei (2) um echte „Wheland intermediates“, d.h. kationische Analoga zu den bei der nucleophilen Aromatensubstitution auftretenden Meisenheimer-Komplexen.

Tris(dialkylamino)benzole (1) lassen sich leicht oxidieren; die isolierbaren Zwischenverbindungen (4) entstehen vermutlich durch Dimerisierung von (3). Die „endo“-Konformation ist für (4) durch Spektren und Modellrechnungen eindeutig gesichert; die daraus folgende Vororientierung bei der Dimerisierung von (3) ist auch im Hinblick auf die Benzidin-Umlagerung von Bedeutung.

Die bei den Reaktionen von (1) gewonnenen Erkenntnisse lassen sich in vielen Fällen mit Erfolg auf Reaktionen mit *N,N*-Dialkylanilinen übertragen. Obgleich die Isolierung kationischer Zwischenstufen hierbei unter Normalbedingungen nicht gelingt, ist eine gezielte Beeinflussung der produktbestimmenden Schritte aufgrund der an (1) entwickelten Modellvorstellungen möglich. Als beispielhaft dafür wird die Einwirkung von Brom auf *N,N*-Dialkylaniline und die Reversibilität der Bromierung von Dialkylanilinen angeführt.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 25. Juni 1971 in Tübingen]
[VB 322]

[*] Prof. Dr. F. Effenberger
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14