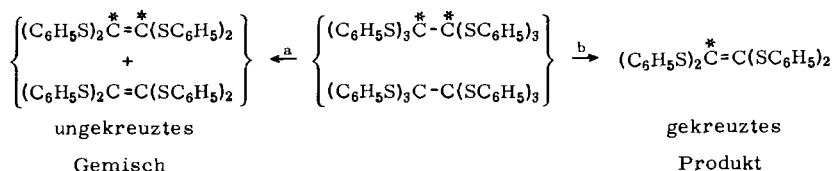


in einem getrennten Versuch prüfen, bis 250°C keine Kreuzung zwischen markiertem und unmarkiertem Äthylen (6)



Bildet sich das Äthylen ohne vorherige Dissoziation aus Äthan (Weg a), so muß ein Gemisch von markiertem und unmarkiertem Äthan bei der Pyrolyse Äthylen von anderer

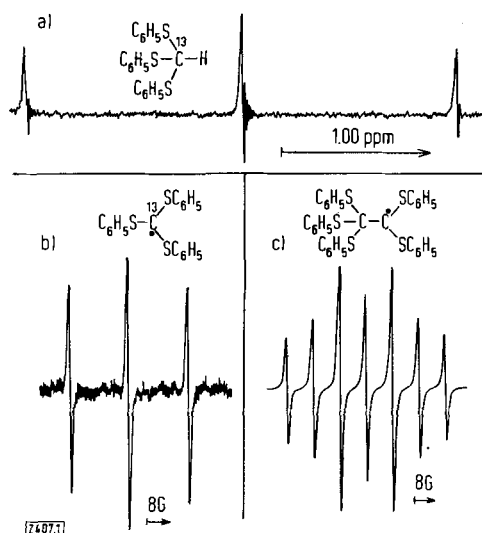


Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum von markiertem Tris(phenylthio)methan. – b) ESR-Spektrum von markiertem Tris(phenylthio)methyl. – c) Für markiertes Pentakis(phenylthio)äthyl simuliertes ESR-Spektrum.

Isotopenzusammensetzung ergeben, als wenn eine Dissoziation vorgelagert ist (Weg b). Die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen beweisen, daß Kreuzung eintritt. Da, wie wir

Tabelle 1. Massenspektroskopisch bestimmte und berechnete ^{13}C -Isotopenverteilung in (6), das bei der Pyrolyse eines 1:1-Gemisches von zu 60% markiertem und unmarkiertem (4) entstand (10 Std. Rückfluß in Pyridin unter Argon).

Zahl der ¹³ C-Atome in (6)	Prozentualer Anteil der Massen 460, 461, 462 berechnet		
	ohne Kreuzung	mit Kreuzung	gefunden
0	58.0%	49.0%	52.5%
1	24.0%	42.0%	39.1%
2	18.0%	9.0%	8.4%

erfolgt, muß der Bildung der Äthylenmoleküle eine Homolyse der Äthanbindung vorausgehen.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 407]

Reversibilität der Bromierung von *N*-Alkylanilinen^[1]

Von *Franz Effenberger* und *Peter Menzel*^[*]

Mit Ausnahme von Alkylierung, Sulfonierung und Jodierung gelten elektrophile Substitutionen an Aromaten als irreversibel^[2]. Bei starkem Erhitzen in Gegenwart von Lewissäuren hat man jedoch auch bei bromierten Aromaten Isomerisierung, Disproportionierung und Enthalo-genierung beobachtet^[3].

Für die Leichtigkeit der Rückreaktion bei elektrophilen Substitutionen ist die Stabilisierung des intermediär auftretenden σ -Komplexes entscheidend^[3,4], die durch sterische und elektronische Faktoren zu beeinflussen ist. Da NR_2 -Substituenten kationische Zwischenstufen besonders stark stabilisieren^[5], sind Isomerisierungen und Enthalo-genierungen am ehesten bei Dialkylamino-halogen-benzolen zu erwarten.

Erhitzt man 0.1 M Lösungen der Hydrobromide (1) bis (6) in Chloroform drei Stunden im Bombenrohr auf 120°C, so entstehen die in Tabelle 1 aufgeführten Anilin-Gemische; bereits unter diesen relativ milden Bedingungen finden wir einen hohen Anteil an Isomerisierungs-, Enthalogenie- und Entalkylierungsprodukten. Die Reaktionen erfolgen – erheblich langsamer – auch schon bei 80°C; bei 60°C bedarf es 160-stündigen Erhitzens, um merkliche Umsätze zu erzielen.

Kürzlich wurde über bereits bei Raumtemperatur ablaufende Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen von *p*-Bromphenolen berichtet^[6]. Unsere Befunde legen den Schluß nahe, daß hierbei keine echte Umkehrung der Aromatenreaktion über σ -Komplexe vorliegt; wahrscheinlicher ist ein Verlauf über tautomere chinoide Zwischenstufen. Die Eignung von Substituenten zur Stabili-

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

sierung einer positiven Ladung im Übergangszustand wird durch die σ_p^+ -Werte wiedergegeben; sie betragen für OH -0.92 , für $N(CH_3)_2$ $-1.70^{[7]}$. Reversibilität der elektrophilen Bromierung sollte daher bei Phenolen nur unter

durch den Einbau von markiertem *Br bei der Umsetzung von *p*-Brom-*N,N*-dimethylanilin·H $^+Br^-$ gesichert. Der hohe Prozentsatz an Ausgangsverbindung beim Erhitzen von (2) ist auf die bevorzugte Rebromierung von Dimethyl-

Tabelle 1. Durch Erhitzen der Anilinhydrobromide (1) bis (6) erhaltene Anilin-Gemische.

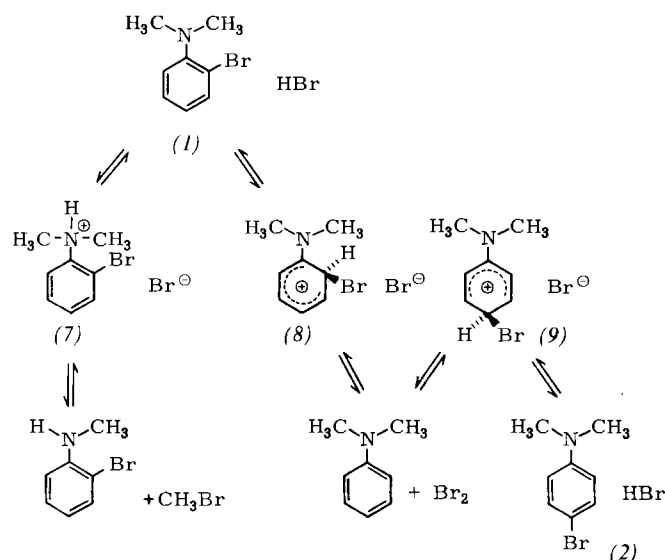
Hydrobromid von	<i>N,N</i> -dimethylanilin		erhaltene Produkte (mol-%)[a]		-anilin
			- <i>N</i> -methylanilin		
2-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (1)	2-Br	8.2 (4.2)[b]	2-Br	22.9 (16.5)[b]	
	4-Br	35.0 (14)	4-Br	5.8 (8.5)	
	2-H	16.3 (18)	2-H	3.7 (13.0)	
			2,4-Br ₂	8.1 (19.5)	
4-Brom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (2)	4-Br	75.0	4-Br	4.8	
	4-H	13.4			
	2,4-Br ₂	2.3	2,4-Br ₂	4.5	
2,4-Dibrom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (3)	2,4-Br ₂	35.4	2,4-Br ₂	50.3	
	4-Br	14.3			
2,6-Dibrom- <i>N,N</i> -dimethylanilin (4)	2,6-Br ₂	30.0	2,6-Br ₂	54.3	2,6-Br ₂
			2-Br	5.6	10.1
<i>N</i> -Äthyl-2,4-dibrom- <i>N</i> -methylanilin (5)			2,4-Br ₂	6.6	2,4-Br ₂ - <i>N</i> -Et- <i>N</i> -Me 33.4
					4-Br- <i>N</i> -Et- <i>N</i> -Me 20.9
					2,4-Br ₂ - <i>N</i> -Et 30.3
					Anilin 8.5
2,6- <i>N,N</i> -Tetramethylanilin (6)	2,6-Me ₂	75.6	2,6-Me ₂	24.4	

[a] Die Basen werden durch Einleiten von NH_3 freigesetzt; die Zusammensetzung wird gaschromatographisch bestimmt. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit den Retentionszeiten von Reinsubstanzen. Herr W. Blum hat die Zuordnungen mit einer GC-MS-Kombination Finnigan System DA-150 gesichert und bestätigt.

[b] In Klammern ist die Produktzusammensetzung nach 160-stündigem Erhitzen auf 120°C angegeben.

erheblich schärferen Bedingungen zu erzielen sein als bei *N,N*-Dialkylanilinen.

Die Bildung der erhaltenen Aniline nehmen wir über die (im Schema für die Reaktion von (1) formulierten) kationischen Zwischenverbindungen (7)–(9) an. Das Kation (7) wird in einer S_N2 -Reaktion durch Br^- entalkyliert;



nach einer C-Protonierung erfolgt über (8) Enthalogenierung von (1) zu Dimethylanilin, das über (9) zum Isomerisierungsprodukt (2) reagiert. Daß (2) wiederum über (9) enthalogeniert werden kann und daß im Zuge der Gesamtreaktion intermediär freies Br_2 auftreten muß, ist

anilin in *p*-Stellung zurückzuführen. Längere Reaktionszeiten begünstigen die Entalkylierung, wie die Produktzusammensetzung nach 160-stündigem Erhitzen von (1) auf 120°C zeigt. Hierbei liegen jedoch ebenfalls keine Gleichgewichtskonzentrationen vor, da bei langer Reaktionsdauer irreversible Oxidationen (Dunkelfärbung) immer stärker in den Vordergrund treten.

Wie die Befunde zeigen, ist der elektronische Einfluß der NR_2 -Gruppe entscheidend für Isomerisierung und Entalkylierung. *Ortho*-Substituenten begünstigen durch sterische Mesomeriehemmung die *N*-Protonierung und damit die Entalkylierung, wie die Umsetzungen von (4) und (6) beweisen.

Für den S_N2 -Charakter der Entalkylierung spricht die verglichen mit der C_2H_5 -Gruppe bevorzugte Abspaltung der CH_3 -Gruppe in (5). Ersetzt man HBr durch Säuren mit schwächer nucleophilen Anionen, so sinkt der prozentuale Anteil an Isomerisierungs- und Entalkylierungsprodukt; Brom-dialkylaniliniumperchlorate zeigen unter unseren Reaktionsbedingungen praktisch keine Veränderung.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 408]

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] R. O. C. Norman: Principles of Organic Synthesis. Methuen, London 1968, S. 347.

[3] Zusammenfassung in H. J. Shine: Aromatic Rearrangements. Elsevier, New York, S. 32 ff.

[4] Ph. C. Myhre, Acta Chem. Scand. 14, 947 (1960).

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

[6] E. J. O'Bara, R. B. Balsley u. J. Storer, J. Org. Chem. 35, 16 (1970).

[7] J. March: Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. McGraw-Hill, New York 1968, S. 241.