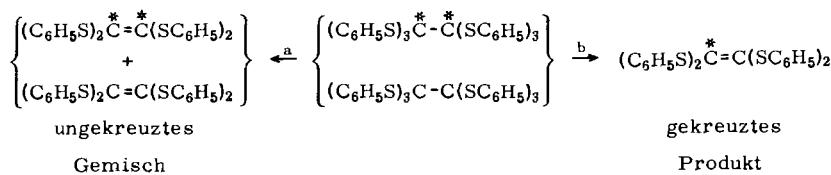


Die Frage nach der Entstehung von (6) läßt sich durch folgenden Kreuzungsversuch entscheiden:



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

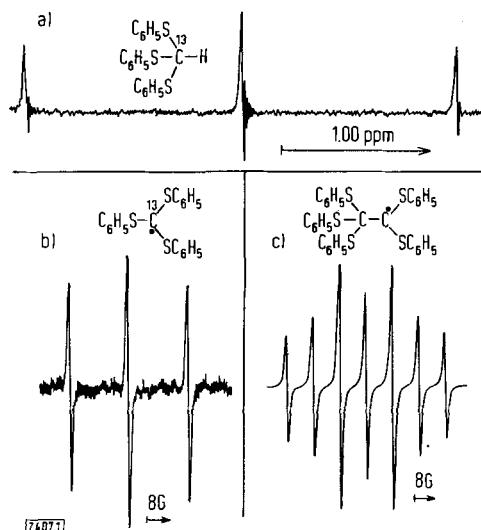


Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum von markiertem Tris(phenylthiomethan). – b) ESR-Spektrum von markiertem Tris(phenylthiomethyl). – c) Für markiertes Pentakis(phenylthio)äthyl simuliertes ESR-Spektrum.

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

[1] M. Gomberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 3150 (1900).

[2] P. Jacobson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 196 (1905).

[3] H. Lankamp, W. T. Nauta u. C. MacLaren, Tetrahedron Lett. 1968, 249; R. G. Guthrie u. G. R. Weisman, Chem. Commun. 1969, 1316; H. A. Staab et al., Chem. Ber. 103, 1101 (1970); H. Volz et al., Tetrahedron 26, 5343 (1970).

[4] D. Seebach, A. K. Beck u. H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. 1970, 1933.

[5] Tris(phenylthiomethan), Tetrakis(phenylthiomethan) (vor allem durch Fragmentierung im Massenspektrometer getäuscht, ordnen wir dieser Substanz fälschlicherweise die Struktur eines Episulfids zu [4]), Dithiobenzoesäure-phenylester und Diphenyldisulfid.

[6] B. Holmberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 1740 (1907).

[7] D. Seebach, Angew. Chem. 79, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 443 (1967).

[8] Beim Erhitzen von markiertem Tetrakis(phenylthiomethan) tritt dasselbe Spektrum auf, vgl. [4].

[9] Gemessene und berechnete ^{13}C -Kopplungskonstanten für das lokalisierte Methylradikal liegen im gleichen Bereich: K. Scheffler u. H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970, S. 183.

[10] Die kostspielige Markierung von (4) mit ^{33}S zur Bestimmung der Kopplung mit dem Schwefel ist geplant.

[11] Zur Berechnung wurde die experimentelle $\alpha-^{13}\text{C}$ -Kopplung von 43.69 Gauss, eine $\beta-^{13}\text{C}$ -Kopplung von 22.00 Gauss, entsprechend den experimentellen Werten von H. L. Strauß u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35, 1738 (1961), und eine statistische Verteilung der ^{13}C -Kerne auf die beiden zentralen C-Atome von (7), also 16% ohne ^{13}C , 48% mit einem ^{13}C und 36% mit zwei ^{13}C , angenommen. Die Simulation wurde mit Hilfe des CDC-3300-Rechners des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

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

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^[2]

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 Enthalogenierung 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 Enthalogenierungen 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-, Enthalogenierungs- 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. Effenberger 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 Re bromierung von Dimethyl-

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

Hydrobromid von	erhaltene Produkte (mol-%)[a]		
	- <i>N,N</i> -dimethylanilin	- <i>N</i> -methylanilin	-anilin
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 10.1
		2-Br 5.6	
<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> -Tetramethyl-anilin (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;

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 Mesomeriehinderung 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-dialkyylaniliniumperchlorate 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.

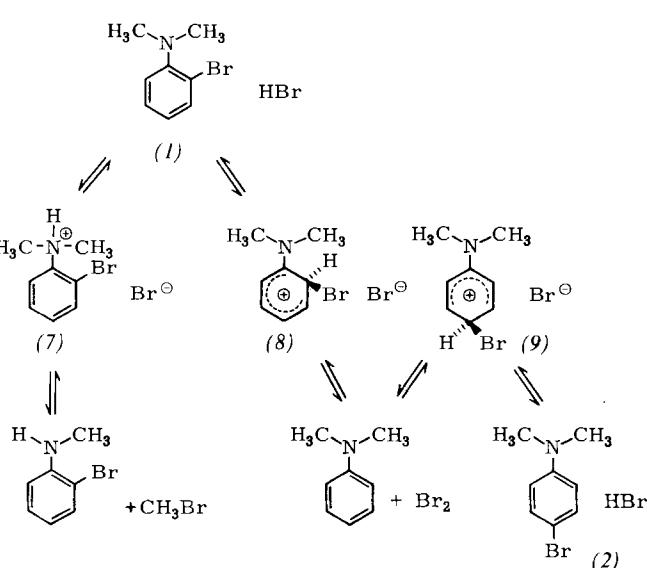
[3] Zusammenfassung in H. J. Shine: Aromatic Rearrangements. Elsevier, New York, S. 32ff.

[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. Starer, J. Org. Chem. 35, 16 (1970).

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



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