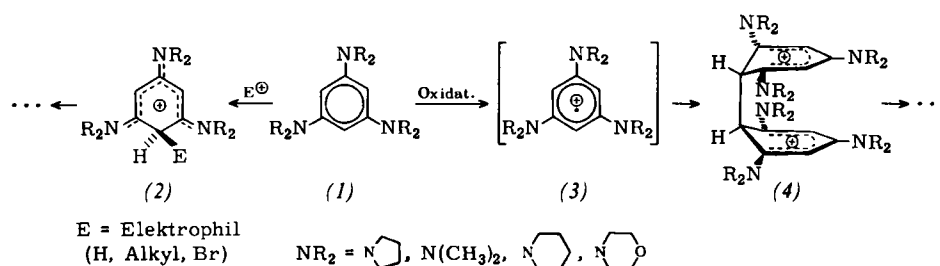


Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in höheren Olefinen von der Stellung und der geometrischen Konfiguration

Von Friedrich Asinger^[*]

Die neun isomeren n-Undecene wurden dargestellt und auf ihre Reinheit untersucht.

Hierauf wurde die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Olefine bei der Umsetzung mit Bromwasserstoff, mit Brom, bei der Hydrierung im homogenen System, bei der Epoxidation, bei der Addition von Thiolessigsäure, bei der Methoxymercurierung, bei der Schmierölherstellung durch Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid und schließlich bei der Hydroaluminierung durch Diisobutylaluminiumhydrid geprüft.



Bei einigen Umsetzungen reagieren die α -Olefine, bei anderen die Olefine mit innenständiger Doppelbindung schneller. *trans*-Olefine setzen sich durchweg langsamer als *cis*-Olefine um. Daß bei der Polymerisation der Olefine mit Aluminiumchlorid zu Schmierölen die Ausbeute und Qualität der Schmieröle schlechter werden, je weiter die Doppelbindung in die Molekülmitte rückt, gilt praktisch nur für die *trans*-Olefine.

Bei der Addition von Diisobutylaluminiumhydrid reagieren α -Olefine etwa 240-mal schneller als Olefine mit innenständiger Doppelbindung. Katalytische Mengen an Titan-tetrabutanolat beschleunigen jedoch die Addition des Diisobutylaluminiumhydrids an Olefine mit innenständiger Doppelbindung so stark, daß diese dann ähnlich rasch reagieren wie α -Olefine ohne Katalysator. Bei höheren Temperaturen (100–120°C) isomerisiert das Titanalkoholat die Organoaluminium-Verbindung: Die aluminiumhaltige Gruppierung wandert an das Molekülende und wird dort irreversibel gebunden. Durch Oxidation mit Luft zum Aluminiumalkoholat und darauffolgende Hydrolyse werden so aus Olefinen mit innenstehender Doppelbindung schließlich primäre unverzweigte Alkoholate mit guten Endausbeuten erhalten.

Da heute Gemische höhermolekularer Olefine mit statistisch verteilter oder symmetrisch angeordneter Doppelbindung großtechnisch durch den Olex-Pacol-Prozeß der U. O. P. bzw. durch das Verfahren der Metathese der Phillips-Petroleum Comp. zur Verfügung stehen, besitzt diese Möglichkeit der Alkoholherstellung einiges Interesse.

[GDCh-Ortsverband Frankfurt, am 3. Juni 1971] [VB 321]

[*] Prof. Dr. F. Asinger
Institut für Technische Chemie
und Petrochemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2

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