

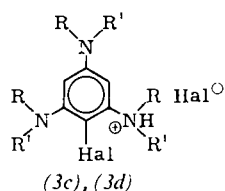
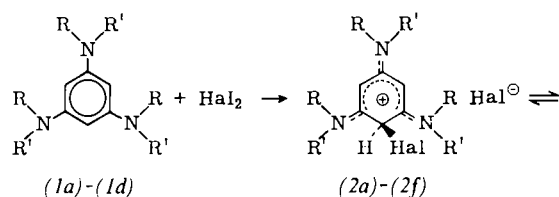
σ -Komplexe bei der Halogenierung von Aminobenzolen – Isolierung und Folgereaktionen^[1]

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*-Dialkylanilinen^[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 chinoide Verbindung^[6]; eine entsprechende chinoide 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*)

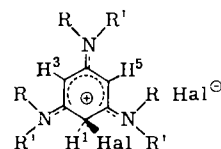


	R	R'	Hal
(a)	—	—(CH ₂) ₄ —	Br
(b)	CH ₃	CH ₃	Br
(c)	—	—(CH ₂) ₅ —	Br
(d)	—(CH ₂) ₂ —	O—(CH ₂) ₂ —	Br
(e)	—	—(CH ₂) ₄ —	Cl
(f)	CH ₃	CH ₃	Cl

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 Tetrafluoroborat als Gegenion in Substanz erhalten werden. Durch Anionenaustausch mit AgBF_4 sind aus allen Halogeniden (2a) bis (2f) die Tetrafluor-

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).

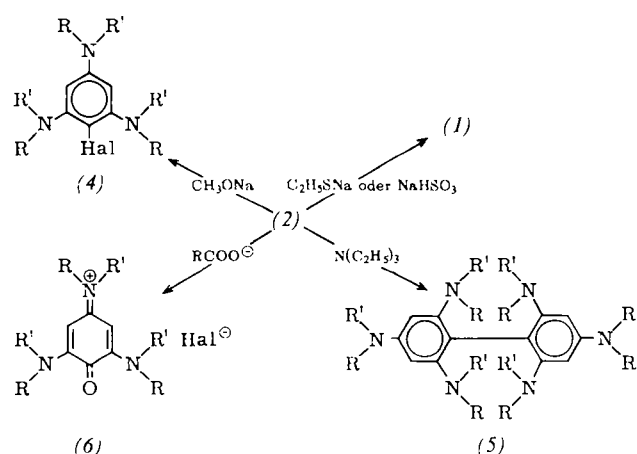


	¹ H-NMR-Daten [a]		UV-Absorptionen in CHCl ₃ λ _{max} (nm) (ε)
	H ¹	H ^{3,5}	
(2a)	6.12	4.8	250 (16200), 360 (14300), 490 (4600)
(b)	5.78	4.99	250 (12900), 355 (10500), 484 (3600)
(c)	5.92	5.28	256 (13900), 368 (9300), 488 (3000) [b]
(d)	6.44	5.61	250 (18800), 365 (14200), 488 (5500) [b]
(e)	6.13	4.79	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 CDCl_3 .

[b] UV-Spektrum des Tetrafluoroborats.

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 Luftsauerstoff erfolgt, haben wir mit Sicherheit ausschließen können. Ob hierbei Cyclohexadienylum-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. Effenberg, 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. Effenberg u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967); (b) R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberg, Tetrahedron Lett. 1968, 4265.

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

[5] F. Effenberg 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).

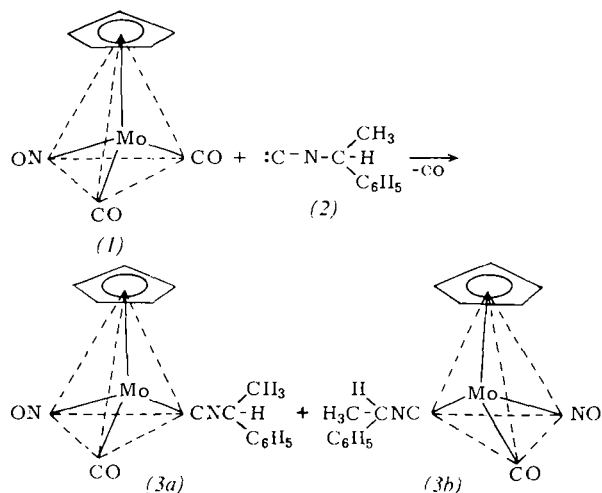
Walden-Umkehr am asymmetrischen Molybdän-Atom^[1]

Von Henri Brunner und Marta Lappus^[*]

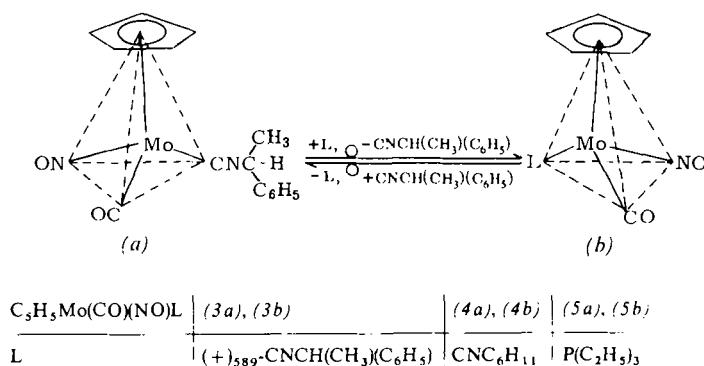
Aus dem Molybdän-Komplex (3) läßt sich der Isocyanid-Ligand mit Nucleophilen verdrängen. Wir konnten zeigen, daß diese Reaktionen unter Inversion der Konfiguration am asymmetrischen Mo-Atom ablaufen.

Bei der Umsetzung von (1) mit dem optisch aktiven Isocyanid^[2] (2), $[\alpha]_{589}^{25} = +40^\circ$ (reine Flüssigkeit) im Molverhältnis 1:1 entstehen die diastereomeren Substitutionsprodukte (3a), $[\alpha]_{589}^{25} = +275^\circ$, und (3b), $[\alpha]_{589}^{25} = -365^\circ$, die sich durch fraktionierende Kristallisation aus Benzol/Pentan trennen lassen. Nach zwanzigmaligem Umkristallisieren erreicht man die angegebenen Drehwerte. Im festen Zustand sowie in Benzol (bis $+50^\circ\text{C}$) sind (3a) und (3b) konfigurationsstabil^[3].

Setzt man einer 10^{-2} M Lösung von (3a) in Benzol das Isocyanid (2) im Molverhältnis 1:1 zu, so fallen die Drehwerte bei Raumtemperatur innerhalb von etwa 2 Stunden auf Werte nahe 0° ab. Dieser Drehwertsverlust ist auf einen



[*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. M. Lappus
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31



Rückseitenangriff von (2) am Komplex (3a) zurückzuführen. Es entsteht ein Gleichgewichtsgemisch aus (3a) und (3b), das wie (2) nur eine sehr geringe optische Drehung aufweist.

Mit dem nucleophileren Cyclohexylisocyanid ist der Drehwertsabfall unter ähnlichen Bedingungen bereits nach etwa 1.5 Stunden beendet. Verwendet man einen dreifachen Überschuß an Cyclohexylisocyanid und unterbricht die Reaktion nach etwa 10 Minuten, so erhält man bei der chromatographischen Aufarbeitung ein Gemisch, das bevorzugt (4b), daneben aber auch (4a) sowie laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse 10 bis 20% (3a) + (3b) enthält. Die entgegengesetzten Vorzeichen der Drehwerte der vergleichbaren Isocyanid-Komplexe (3a) und (4b) [Tabelle 1] beweisen die Umkehrung der Konfiguration bei der Reaktion von (3a) mit $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, da die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß kleine Veränderungen an den Liganden die Drehwerte und CD-Spektren dieser Verbindungen nicht wesentlich beeinflussen.

Die Umsetzung von (3a) mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in Benzol ergibt nach 2 Stunden bei Raumtemperatur den Komplex (5b), der durch Chromatographie an Al_2O_3 mit 50% Ausbeute isoliert werden kann. Tabelle 1 enthält die Drehwerte bei

Tabelle 1. Spezifische Drehwerte von (3a), (4b) und (5b) in Benzol (ca. 10^{-3} M Lösung).

	(3a)	(4b) [a]	(5b)
$[\alpha]_{589}^{25} (^\circ)$	+220	-37	-205
$[\alpha]_{589}^{25} (^\circ)$	+270	-44	-235
$[\alpha]_{546}^{25} (^\circ)$	+350	-60	-215
$[\alpha]_{536}^{25} (^\circ)$	-330	-8	+190
$[\alpha]_{565}^{25} (^\circ)$	-475	+27	+615

[a] Im Gemisch mit (4a), (3a) und (3b) [siehe Text].

verschiedenen Wellenlängen. Die CD-Spektren von (3a) und (5b) sind einander entgegengesetzt. Auch hier dürfte das Nucleophil den Komplex von der Rückseite her angreifen und den Isocyanid-Liganden unter Walden-Umkehr verdrängen.

(5b) ist in Lösung konfigurationsstabil; es racemisiert jedoch langsam in Gegenwart von $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Diese Racemisierung ist gleichfalls auf einen Rückseitenangriff des Nucleophils am Komplex zurückzuführen. Sie verläuft wesentlich langsamer als die Umsetzung von (3a) mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Da sie bei dieser Reaktion jedoch nicht völlig auszuschließen ist, dürfte sie zu einer Verminderung der optischen Reinheit von (5b) führen, im Gegensatz zur Umsetzung von (3a) mit Cyclohexylisocyanid jedoch in wesentlich geringerem Umfang.

Eingegangen am 28. Juli 1972 [Z 696]

[1] 14. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft