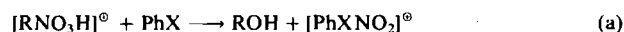


Zur Nitrierung aktivierter Arene in der Gasphase

Von Marina Attinà*, Fulvio Cacace und Giulia de Petris

Trotz der immensen Bedeutung der Arennitrierung in kondensierter Phase sind wichtige mechanistische Details noch immer unklar, da die Komplikationen, die durch die Reaktionsumgebung verursacht werden, die Entwicklung eines konsistenten mechanistischen Modells verhindern^[1]. Deshalb wick man auf Untersuchungen in der Gasphase aus, da hier Komplikationen durch Solvation, Ionenpaarung, Viskosität etc. weitgehend fehlen und die Ergebnisse direkt mit denen theoretischer Berechnungen verglichen werden können. Kürzlich konnten wir durch die Kombination von Radiolyse bei Normaldruck und Massenspektrometrie die Reaktion (a) als erste kationische Gasphasen-



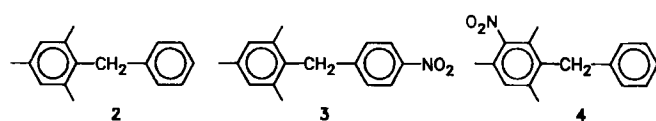
1

Nitrierung charakterisieren; dabei entsprechen Reaktanten und Regioselektivität dem, was von der elektrophilen Substitution in Lösung bekannt ist^[2]. Eine herausragende Anomalie der damaligen Ergebnisse, die durch die nun vorliegende, detailliertere Studie^[3] bestätigt wird, ist die unerwartet langsame Nitrierung von Anisol, die mit der von Toluol vergleichbar ist. Man könnte diesen Befund damit erklären, daß bei hoch aktivierten und daher stark basischen Arenen die Protonenübertragung (b) als konkurrierende Reaktion auftritt. Diese Erklärung eignet sich besonders für Anisol, dessen nucleophiles Zentrum n-Charakter hat^[4]. Sie ist weniger befriedigend, wenn man auf reine π -Systeme – wie Polymethylbenzole – übergeht, bei denen wir nun dasselbe Verhalten gefunden haben (Tabelle 1).



rende Reaktion auftritt. Diese Erklärung eignet sich besonders für Anisol, dessen nucleophiles Zentrum n-Charakter hat^[4]. Sie ist weniger befriedigend, wenn man auf reine π -Systeme – wie Polymethylbenzole – übergeht, bei denen wir nun dasselbe Verhalten gefunden haben (Tabelle 1).

Tabelle 1. Relative Reaktivität bei der Nitrierung aktivierter Arene mit $[\text{MeNO}_3\text{H}]^+$ und $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NO}_3\text{H}]^+$ in Methan bei 720 Torr und 37.5°C sowie Isomerenzusammensetzung der Produkte [a].

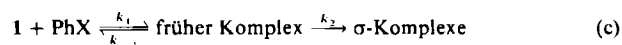


Aren A	k_A/k_{PhH}	Isomerenzusammensetzung der Produkte [%]		
		ortho	meta	para
Anisol [3]	7.6	41	—	57
Toluol [3]	5.1 (2.1)	59 (50)	7 (15)	34 (35)
Diphenylmethan	5.7	41	4	55
Mesitylen	8.1			
Isodurool	7.7 (2.2)			
Pentamethylbenzol	7.8			
Benzylmesitylen 2	8 (2.4)	3 < 5 (8)	4 > 95 (92)	

[a] Die Werte in Klammern gelten für die Nitrierung mit $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NO}_3\text{H}]^+$. Standardabweichung im allgemeinen ca. 10%; Ausnahme: 2, dessen äußerst geringer Dampfdruck eine genaue Konzentrationsbestimmung verhindert.

[*] Prof. M. Attinà, Prof. Dr. F. Cacace, Dr. G. de Petris
Università degli Studi di Roma „La Sapienza“
Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica
P. Le delle Scienze, 5, I-00185 Roma (Italien)

Diese Befunde legen eine andere Erklärung nahe: Oberhalb eines bestimmten Ausmaßes der Aktivierung führt jeder Stoß zwischen Nitrierungsmittel und Aren zur Produktbildung, d. h. die Reaktion ist durch die Bildung des „frühen“ Ion-Molekül-Komplexes [Gl. (c)] kinetisch kontrolliert.



Die Beobachtung, daß immer stärker aktivierte Arene – von Toluol bis Pentamethylbenzol – etwa gleich schnell nitriert werden (Tabelle 1), ist sowohl mit (b) als auch mit (c) in Einklang. Eine Entscheidung wurde daher durch die Untersuchung der Nitrierung von Benzylmesitylen 2 gesucht. 2 eignet sich als Modellmolekül, da seine beiden Arenringe sehr unterschiedlich aktiviert sind. Die Aktivierung des einen entspricht etwa der von Toluol, die des anderen der von Isodurool (1,2,3,5-Tetramethylbenzol). Wenn die Nitrierungsgeschwindigkeit tatsächlich durch das Auftreten von Reaktion (b) limitiert wird, sollte bei der Gasphasen-Nitrierung sowohl die intermolekulare Selektivität zwischen Isodurool und Toluol als auch die intramolekulare Selektivität zwischen den beiden Ringen von 2 gering sein: Die Geschwindigkeit der Nitrierung der basischeren Komponente Isodurool sollte in beiden Systemen durch Reaktion (b) limitiert sein. Begrenzt dagegen die kinetisch kontrollierte Bildung eines frühen Komplexes [Gl. (c)] die Reaktionsgeschwindigkeit, sollte einer geringen intermolekularen Isodurool/Toluol-Selektivität eine signifikante intramolekulare Selektivität bei Benzylmesitylen 2 gegenüberstehen.

Die Gasphasen-Nitrierung von 2 wurde wie die der anderen aktivierten Arene durch CI-Massenspektrometrie (in CH_4 , 0.5 Torr, 160°C) und Radiolyse (in CH_4 , 720 Torr, 37.5°C) untersucht^[5]. Das Nitrierungsmittel 1 ($\text{R} = \text{Me}$, F_3CCH_2) wurde durch Protonierung von RNO_3 mit C_nH_3^+ ($n = 1, 2$; aus der Ionisierung von CH_4) erhalten. Aus den CI-Massenspektren folgt die Entstehung der erwarteten Addukte $[\text{Aren} \cdots \text{NO}_2]^+$ unbekannter Struktur. Die Radiolyse-Ergebnisse sprechen eindeutig für die Bildung eines frühen Komplexes als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt: Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_{\text{Isodurool}}/k_{\text{Toluol}}$ ist nur 1.5, während der aktivierte Ring von 2 trotz des ungünstigen statistischen Faktors von 2:5 mindestens 20mal schneller reagiert als der unsubstituierte Ring. Gegen eine Isomerisierung primär gebildeter Arenium-Ionen, d. h. eine energetisch begünstigte intramolekulare Wanderung von NO_2^+ in den stärker aktivierten Ring, sprechen die Ergebnisse von Kontrollexperimenten, die auf der MIKE- und CID-spektroskopischen^[6a] Untersuchung geeigneter Modell-Ionen beruhen^[6b].

Aus diesen Befunden folgt, daß sich bei der Nitrierung genügend aktivierter Arene mit $[\text{RNO}_3\text{H}]^+$ -Ionen in der Gasphase der geschwindigkeits- und der produktbestimmende Schritt kinetisch unterscheiden [vgl. Gl. (c)]. Sobald k_2 größer als k_{-1} ist, d. h. sobald die Aktivierungsschwelle zu Wheland-Zwischenstufen (σ -Komplexen) kleiner ist als die für die Dissoziation des Komplexes, führt jeder Stoß zwischen Nitrierungsmittel und Aren zur Reaktion, und die Selektivität bezüglich des Substratmoleküls geht verloren.

Dies entspricht der Situation in Lösung. Dort sind die Reaktanten in einen Lösungsmittelkäfig eingeschlossen und bilden einen Begegnungskomplex, der nur durch Überwindung einer Viskositätsbarriere in seine Bestand-

teile getrennt werden kann. Die Bildung des frühen Komplexes in der Gasphase kann auf die starken elektrostatischen Kräfte zwischen dem Kation 1 und dem Aren zurückgeführt werden^[7]. In einem „dichten“ Gas, z. B. in CH₄ bei 720 Torr, wandelt sich die Energie, die bei der Bildung des Komplexes frei wird, schnell durch Stöße in Wärme um. Die Reaktanten sind dann – wenn nicht physikalisch, so zumindest kinetisch – in einem „elektrostatischen Käfig“ gefangen, der dem Viskositätskäfig in Lösung entspricht^[8].

Experimentelles

Ein Gemisch aus CH₄ (720 Torr), RNO₃ (5–10 Torr) und Aren (0.1–1 Torr) wurde in Gegenwart von O₂ (10 Torr) und SF₆ (5 Torr) in einer 220-Gamma-Zelle (Nuclear Canada Ltd.) mit einer Dosis von 2×10^3 Gy bestrahlt. Die Produkte wurden durch Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) und GLC/MS analysiert. Daß die Nitrierung über Ionen verläuft, zeigten neben der CI-massenspektrometrischen Beobachtung der geladenen Zwischenstufen auch folgende Befunde: Es wurden praktisch keine Nitrierungsprodukte gebildet, sobald die Bestrahlung in Gegenwart von Isobutan statt Methan durchgeführt wurde (tBu[•]-Ionen können RNO₃ nicht protonieren); die Ausbeuten gingen in Gegenwart von Molekülen wie NMe₃, die Ionen abfangen, stark zurück.

Die CID-Experimente wurden mit einem ZAB-2F-Massenspektrometer durchgeführt, dessen Quelle im CI-Modus mit He als Stoßgas arbeitete.

Eingegangen am 4. Mai,
veränderte Fassung am 29. Juli 1987 [Z 2226]

CAS-Registry-Nummern:

1 (R=Me): 99573-80-5 / 1 (R=F₃CCH₂): 110354-24-0 / 2: 4453-79-6 / 3: 93008-72-1 / 3-H[•]: 110354-25-1 / 4: 110354-27-3 / 4-H[•]: 110354-26-2 / MeNO₂: 598-58-3 / F₃CCH₂NO₂: 461-38-1 / CH₃[•]: 15135-49-6 / C₂H₅[•]: 14936-94-8 / tBu[•]: 14804-25-2 / Diphenylmethan: 101-81-5 / Mesitylen: 108-67-8 / Isoduro: 527-53-7 / Pentamethylbenzol: 700-12-9.

- [1] K. Schofield: *Aromatic Nitration*. University Press, Cambridge 1980, zit. Lit.
- [2] a) M. Attinà, F. Cacace, M. Jañez, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5092; b) M. Attinà, F. Cacace, *ibid.* 108 (1986) 318. Frühere Ergebnisse, die durch Massenspektrometrie bei niedrigem Druck erhalten wurden, beispielsweise die Unfähigkeit von NO₂[•] zur Nitrierung (S. A. Benzeira, M. K. Hoffman, M. M. Bursey, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 7501) und anomale Substituenteneffekte (P. Ausloos, S. G. Lias, *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 657), waren kaum mit den Trends in Einklang, die man aus der Chemie in Lösung kannte.
- [3] Die in [2] beschriebenen Bestrahlungsbedingungen und Analysenverfahren wurden deutlich verbessert. Durch eine Verkleinerung der Dosis auf ein Sechstel mit dem Ziel, die Anfangsgeschwindigkeit der Nitrierung zu bestimmen, und durch die Verwendung von SF₆ als Fänger für thermische Elektronen konnten genauere Selektivitätsdaten für aktivierte Moleküle bei deutlich reduzierter Standardabweichung erhalten werden. Die Änderungen, die vor allem die k_A/k_{PHH} -Verhältnisse für A = Toluol und Anisol (2.9 bzw. 3.2 in [2b]) betreffen, wirken sich weder signifikant auf das gesamte Selektivitätsmuster noch auf die Folgerungen aus der hier beschriebenen Untersuchung aus.
- [4] Die meisten exothermen Protonenübertragungen zwischen nucleophilen Zentren vom n-Typ in der Gasphase sind stoßkontrolliert: T. Su, M. T. Bowers (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1979, S. 83.
- [5] Neuere Übersicht über Massenspektrometrie und Radiolyse als integriertes Verfahren: F. Cacace in P. Ausloos, S. G. Lias (Hrsg.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel, Dordrecht 1987, S. 467.
- [6] a) MIKE = metastable ion kinetic energy; CID = collision induced dissociation. b) Protoniertes (*p*-Nitrobenzyl)mesitylen 3-H[•] und protoniertes Benzylnitromesitylen 4-H[•], die aus den Neutralmolekülen unter Methan-CI-Bedingungen erhalten wurden, ergeben verschiedene MIKE- und CID-Spektren. Das Fragment-Ion bei m/z 133 (Abspaltung von PhNO₂) tritt nur in den MIKE- und CID-Spektren von 3-H[•] auf, das bei m/z 178 (Abspaltung von PhH) ist nur in den Spektren von 4-H[•] signifikant vorhanden. Ebenso beobachtet man m/z 119 und 241 nur in den Spektren von 3-H[•] sowie m/z 160 und 226 nur in denen von 4-H[•]. Diese auffälligen Unterschiede zeigen, daß sich 3-H[•] nicht in 4-H[•] umlagert, obwohl die Bedingungen [stark exothermer Verlauf der Protonierung, hohe Temperatur (180°C), niedriger Druck (0.5 Torr), große Zeitspanne bis zur Strukturbestimmung (10^{-5} s)] diese intramolekulare Isomerisierung stark begünstigen.

- [7] Elektrostatische Ion-Molekül-Komplexe sind 10 kcal mol⁻¹ und mehr stabiler als ihre Komponenten: a) D. K. Sen Sharma, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 19; b) P. Politzer, K. Jaysauriya, P. Sjöberg, P. R. Laurence, *ibid.* 107 (1985) 1174; c) W. Bätcher, H.-F. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 64 (1985) 193.
- [8] Ein Inertgas bei genügend hohem Druck, z. B. CH₄ bei 720 Torr, als Reaktionsumgebung ist wesentlich für aussagekräftige Vergleiche mit der Kinetik in kondensierter Phase. Bei den niedrigen Drücken, die für massenspektrometrische Untersuchungen typisch sind, ermöglicht es die Energie, die bei der Bildung des Ion-Molekül-Komplexes frei wird [7] und nicht durch Stöße als Wärme abgeführt werden kann, häufig den Reaktanten, die Barriere für die Produktbildung zu überwinden. Dies erklärt das scheinbare Fehlen einer Aktivierungsenergie und den negativen Temperaturkoeffizienten bei vielen exothermen Ion-Molekül-Reaktionen unter reduziertem Druck.

Sulfene lassen sich umpolen**

Von Rudolf Allmann, Wolfgang Hanefeld*, Magda Krestel und Bernd Spangenberg

Sulfene sind sehr reaktive Zwischenprodukte, die in der Regel aus Sulfonsäurechloriden wie 1, die ein α -Wasserstoffatom enthalten, und Basen erzeugt und in situ abgefangen werden. Stabile Sulfene sind unbekannt^[1]. Wir berichten über den ersten direkten Nachweis einer Sulfenumpolung, die einen nucleophilen Angriff am Sulfen-C-Atom ermöglicht.

