

Aminobenzole, XV¹⁾

Halogen- und Pseudohalogen- σ -Komplexe symmetrischer Tris(dialkylamino)benzole – Darstellung und Charakterisierung

Franz Effenberger*, Peter Menzel und Walter Seufert²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. Juli 1978

1,3,5-Tris(dialkylamino)benzole **1** bilden mit Halogenen und Dirhodan in inerten Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen die zum Teil isolierbaren kationischen Zwischenverbindungen **2** (σ -Komplexe) der elektrophilen Aromatenubstitution. Mit Basen entstehen aus **2** durch Deprotonierung die Halogenbenzole **4**, die mit Säuren wiederum die identischen σ -Komplexe **2** bilden. Die Stabilität der Komplexe **2** hängt von der unterschiedlichen Mesomeriestabilisierung durch die verschiedenen Dialkylaminosubstituenten ab.

Aminobenzenes, XV¹⁾

Halo and Pseudohalo σ -Complexes of Symmetrical Tris(dialkylamino)benzenes – Synthesis and Characterization

1,3,5-Tris(dialkylamino)benzenes **1** react with halides or dirhodane in inert solvents at low temperatures to give, in part isolable, cationic intermediates **2** (σ -complexes) of electrophilic aromatic substitution. Treatment of compounds **2** with base produces halo benzenes **4**, reacidification of **4** gives rise to the identical σ -complexes **2**. The stability of complexes **2** depends upon the different mesomeric stabilization by the various dialkylamino substituents.

Bei Reaktionen von Aromaten mit Elektrophilen deprotonieren die als Intermediärprodukte auftretenden Benzenium-Ionen (σ -Komplexe) sehr rasch unter Rückbildung des aromatischen π -Systems, so daß ihr Nachweis nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist. Eine Stabilisierung der σ -Komplexe kann sowohl durch sterische als auch elektronische Faktoren erreicht werden³⁾. Die bei Halogenierungen aromatischer C–H-Bindungen entstehenden Zwischenstufen deprotonieren besonders leicht, bedingt durch den acidifizierenden Einfluß des geminalen Halogens. Selbst ihr spektroskopischer Nachweis ist deshalb bisher noch nicht gelungen⁴⁾. Nur bei persubstituierten Aromaten, bei denen die Weiterreaktion der gebildeten Benzenium-Ionen erschwert oder nicht möglich ist, konnten auch bei Halogenierungen σ -Komplexe spektroskopisch nachgewiesen werden^{4, 5)}. Positive primäre Isotopeneffekte bei der Halogenierung von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol⁶⁾, 1,3,5-Trineopentylenzolen⁷⁾ und Azulen⁸⁾ sprechen für eine sterisch bedingte Stabilisierung der Halogen- σ -Komplexe, wobei jedoch auch in diesen Fällen ein direkter Nachweis der Zwischenstufen nicht möglich war.

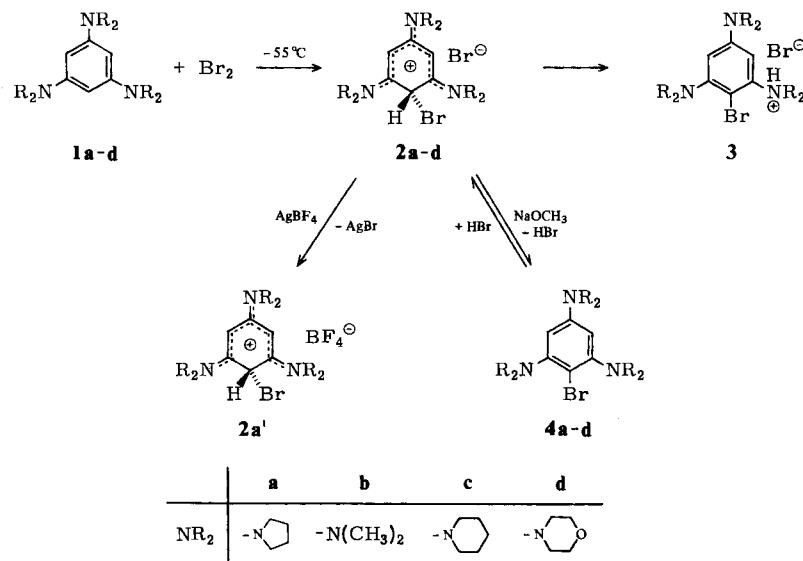
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Darstellung, Nachweis und Isolierung der ersten, durch Aminogruppen stabilisierten, H-Halogen-,⁹⁾ Ethylhalogen- sowie H-Pseudohalogen- σ -Komplexe.

1. Halogenierung symmetrischer Tris(dialkylamino)benzole 1

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen symmetrischer Tris(dialkylamino)benzole **1a–d** mit Brom in absol. Chloroform bei -55°C erhält man tiefrote Lösungen, aus denen durch Ausfällen mit Diethylether in der Kälte die Brom- σ -Komplexe **2** isoliert werden können.

Die Stabilität der σ -Komplexe und damit auch die Reaktionsbedingungen bei ihrer Darstellung werden überwiegend von der unterschiedlichen Mesomeriefähigkeit der Dialkylaminogruppen bestimmt. So zeigen auch unsere Ergebnisse die aus der Enamin-Chemie bekannte Abstufung der Stabilisierung kationischer Zwischenstufen durch Dialkylaminosubstituenten, die durch Korrelation von $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit den HMO- π -Elektronendichten quantifiziert werden konnte¹⁾.

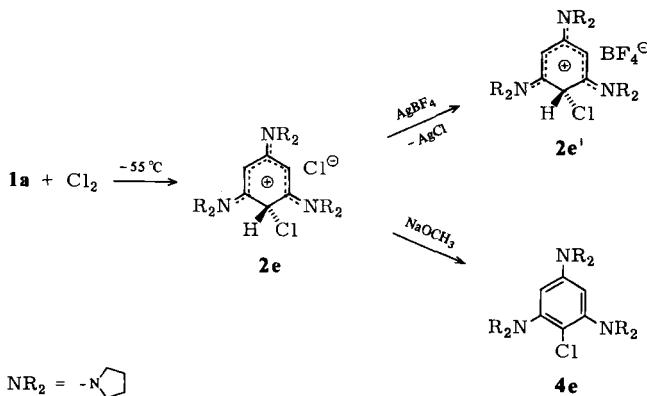
1-Brom-2,4,6-tripyrrolidino-(**2a**) und 1-Brom-2,4,6-tris(dimethylamino)cyclohexadienylium-bromid (**2b**) können bei 0°C unter Sauerstoffausschluß längere Zeit aufbewahrt werden, die Darstellung von **2a** gelingt selbst noch bei $+20^{\circ}\text{C}$. Besonders deutlich wird der Einfluß der Aminogruppen auf die Stabilität bei den piperidino- und morpholino-substituierten Verbindungen **2c** und **d**. Aufgrund der geringeren Mesomeriestabilisierung und der dadurch erhöhten Reaktivität gehen die in der Kälte dargestellten Verbindungen bei Raumtemperatur allmählich und überwiegend in die entsprechenden *N*-protonierten Verbindungen **3** über.



Die Konstitution der σ -Komplexe **2** konnten wir durch chemische Reaktionen und mittels ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) eindeutig sichern. Der Ionenaustausch mit Silbersalzen wenig nucleophiler Anionen wie Tetrafluoroborat zeigt, daß die Verbindungen salzartig vorliegen. So führte die Umsetzung von **2a** mit Silbertetrafluoroborat zu 1-Brom-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylium-tetrafluoroborat (**2a'**). Die Deprotonierung der σ -Komplexe **2** zu den 1-Brom-tris(dialkylamino)benzolen **4** erfolgt mit starken

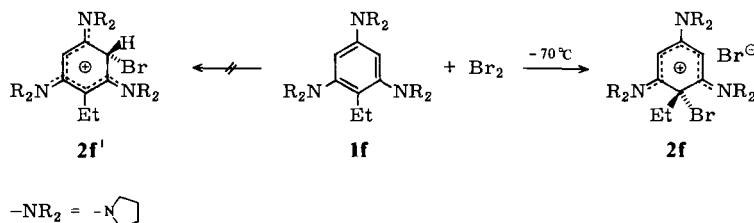
Basen wie Natriummethylat. Bei der Rückprotonierung von 1-Brom-2,4,6-tripyrrolidinobenzol (**4a**) mit der äquimolaren Menge Bromwasserstoff bei -55°C entsteht wiederum der Brom- σ -Komplex **2a**. Die ebenfalls denkbare *N*-Protonierung zu **3** erfolgt demnach nicht. Offensichtlich wird die *C*-Protonierung aus sterischen Gründen bevorzugt. In 1-Brom-2,4,6-tripyrrolidinobenzol (**4a**) bewirkt das sterisch anspruchsvolle Brom eine Verdrillung der benachbarten Dialkylaminogruppe gegen die Aromatenebene¹⁰⁾. Bei einer *C*-Protonierung von **4a** wird nun das C-1-Atom von sp^2 nach sp^3 umhybridisiert, wodurch das Brom aus der Aromatenebene herausgedreht wird. Damit verbunden wird die Verdrillung der benachbarten Pyrrolidinogruppen wieder aufgehoben, so daß eine volle Mesomeriestabilisierung über alle Pyrrolidinogruppen im Cyclohexadienylium-Ion erreicht werden kann. Nach *Lloyd* und *McNab*¹¹⁾ können die Brom- σ -Komplexe **2** damit in die Reihe der Vinamidinium-Systeme eingereiht werden.

Die analogen Umsetzungen der Tris(dialkylamino)benzole **1** mit Chlor gelangen nur im Falle von **1a** zum entsprechenden σ -Komplex **2e**, wie die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen (Tab. 1) zeigten. Eine exakt stimmende Elementaranalyse konnten wir wegen der Unbeständigkeit von **2e** nicht erhalten. Der Anionenaustausch mit Silbertetrafluoroborat führte aber eindeutig zu 1-Chlor-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylium-tetrafluoroborat (**2e'**), wie die Elementaranalyse und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweisen. Ebenso gelang die Überführung von **2e** mit Natriummethylat in 1-Chlor-2,4,6-tripyrrolidinobenzol (**4e**).



Setzt man anstelle der symmetrischen Tris(dialkylamino)benzole **1** deren Monoalkylderivate ein, so ist eine Bromierung sowohl an dem alkyl-substituierten als auch an einem der beiden nicht substituierten Ring-C-Atome unter Bildung der entsprechenden Brom- σ -Komplexe denkbar. Bei der Umsetzung von 1-Ethyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzol (**1f**) erhielten wir unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen nur den 1-Brom-1-ethyl- σ -Komplex **2f**, der bezüglich seiner Stabilität und seinem Reaktionsverhalten den nicht alkylierten σ -Komplexen **2a–e** entspricht; er kann z. B. wie **2a** bei 0°C unter Sauerstoffausschluß längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Der Nachweis der Konstitution **2f** wurde durch den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich mit anderen σ -Komplexen **2** (Tab. 1) erbracht. Das Auftreten eines Singulets bei $\delta = 5.04$ (3,5-H) der relativen Inten-

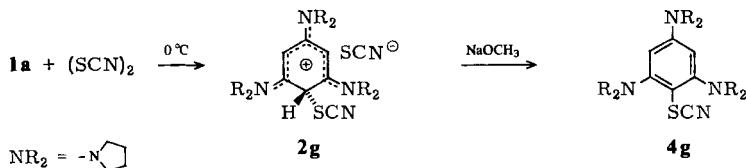
sität 2 bestätigt das Vorliegen von **2f**, da im Falle von **2f** zwei Singulets für die beiden Kernprotonen zu erwarten wären.



Die ausschließliche Bildung von **2f** ist offensichtlich ebenfalls durch sterische Beeinflussung der Mesomeriestabilisierung bedingt. Die Ethylgruppe in **2f'** würde eine Verdrillung der beiden zu ihr *ortho*-ständigen Pyrrolidinogruppen¹⁰⁾ verursachen und dadurch eine Verminderung ihrer Mesomeriewechselwirkung, was zu einer Destabilisierung von **2f'** gegenüber **2f** führen würde.

2. Umsetzung von Tripyrrolidinobenzol **1a** mit Dirhodan

Das in seiner Reaktivität dem Iod nahestehende Dirhodan¹²⁾ kann ebenso wie Brom oder Chlor ohne Katalysator mit **1a** umgesetzt werden. Bei 0°C erhielten wir aus **1a** in absol. Methylenchlorid mit einer salzfreien etherischen Dirhodan-Lösung eine tief-orange Lösung, aus der mit Diethylether der gelborange Thiocyanato- σ -Komplex **2g** ausgefällt wurde (die häufig beobachtete Polymerisation des Dirhodans tritt bei dieser Temperatur nicht ein). **2g** ist bei +20°C noch beständig. Die Deprotonierung mit Natriummethylat führte auch hier zur freien Base, dem 2,4,6-Tripyrrolidino-1-thiocyanatobenzol (**4g**). Während das ¹H-NMR-Spektrum des σ -Komplexes **2g** keine Aussage darüber erlaubt, ob die Thiocyanato-Gruppe über den Stickstoff oder den Schwefel an den Ringkohlenstoff gebunden ist, weist der IR-spektroskopische Vergleich von **2g** und **4g** mit entsprechenden in der Literatur beschriebenen Verbindungen¹³⁾ eindeutig auf eine Thiocyanatogruppe hin und spricht gegen eine Isothiocyanatoverbindung.

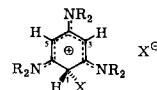


3. ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung

Der ¹H-NMR-Vergleich der vorstehend beschriebenen σ -Komplexe **2** mit den bekannten 1-H- bzw. 1-Alkyl-tripyrrolidinocyclohexadienylium-Salzen^{3,14)} beweist die Konstitution der dargestellten Verbindungen (Tab. 1).

Die Signale der Aromatenprotonen 3,5-H stimmen bei den 1-H-, 1-Alkyl- und den vorstehend beschriebenen 1-Halogen- und 1-Thiocyanato-2,4,6-tripyrrolidino- σ -Komplexen unabhängig vom Substituenten an C-1 und vom Anion praktisch überein ($\delta = 4.80 - 4.90$), bei 1-Brom-1-ethyl-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylium-bromid (**2f**) erscheinen die 3,5-H-Signale bei $\delta = 5.04$. Auch die Signale der 1-Brom-2,4,6-tris(dimethylamino)- (**2b**), -tripiperidino- (**2c**) und -trimorpholino- σ -Komplexe (**2d**) zeigen gegenüber den Pyrrolidino-Verbindungen nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung (3,5-H = 4.93 – 5.24).

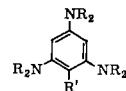
Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren der σ -Komplexe **2**
(δ -Werte, in CDCl_3 , TMS als int. Standard)



	NR ₂	X	X [⊖]	1-H (s)	3,5-H (s, 2H)	-CH ₂ NCH ₂ - (m, 12H ^a _{Pyr.})
2a	Pyrrolidino	Br	Br [⊖]	5.95	4.80	3.67
2e	Pyrrolidino	Cl	Cl [⊖]	6.14	4.71	3.63
2a'	Pyrrolidino	Br	BF ₄ [⊖]	5.46	4.84	3.6
2e'	Pyrrolidino	Cl	BF ₄ [⊖]	5.81	4.77	3.61
2g	Pyrrolidino	SCN	SCN [⊖]	5.08	4.90	3.50
2h ^{3,14)}	Pyrrolidino	H	ClO ₄ [⊖]	≈ 3.5	4.86	3.52
2i ³⁾	Pyrrolidino	Et	J [⊖] ClO ₄ [⊖]	≈ 3.7	4.86	3.59
2b	Dimethylamino	Br	Br [⊖]	6.14	4.88	
2b*	Dimethylamino	Br	Br [⊖]	6.18	4.93	
2c*	Piperidino	Br	Br [⊖]	5.89	5.24	
2d*	Morpholino	Br	Br [⊖]	6.18	4.93	
2f	(wie 2a , Et statt 1-H)			–	5.04	3.75

* Aufnahme bei -55°C , sonst bei $+25^\circ\text{C}$.

Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren 1-substituierter 2,4,6-Tris(dialkylamino)benzole **4**
(δ -Werte, in CDCl_3 , TMS als int. Standard)



	NR ₂	R'	3,5-H (s, 2H)	-CH ₂ NCH ₂ -
4a	Pyrrolidino	Br	5.73	3.22 (m, 12H ^a _{Pyr.})
4b	Dimethylamino	Br	6.20	2.97 (s, 6H <i>p</i> -N(CH ₃) ₂) 2.80 (s, 12H <i>o</i> -N(CH ₃) ₂)
4c	Piperidino	Br	6.39	2.96 (m, 12H ^a _{Pip.})
4d	Morpholino	Br	6.48	3.94 (m, 12H ^a _{Morph.})
4e	Pyrrolidino	Cl	5.90	3.40 (m, 12H ^a _{Pyr.})
4f	Pyrrolidino	C ₂ H ₅	5.97	3.29 (m, 12H ^a _{Pyr.})
4g	Pyrrolidino	SCN	5.55	3.39 (m, 12H ^a _{Pyr.})
4h	Pyrrolidino	H	5.29 (s, 3H, 1,3,5-H)	3.29 (m, 12H ^a _{Pyr.})

Die beim Vergleich der NCH_2 -Protonensignale der σ -Komplexe **2** mit denen der 1-substituierten Tris(dialkylamino)benzole **4** (Tab. 2) auftretenden Tieffeldverschiebungen werden durch den starken Elektronenzug des positiv geladenen Aromaten auf das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Dialkylaminogruppe bedingt.

Die Röntgenstrukturuntersuchung¹⁵⁾ von **2a** zeigt, daß wie bei den 1-Alkyl-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylium-iodiden³⁾ zwischen dem planaren Pentadienylium-Teil und dem tetraedrischen Kohlenstoff mit axial angeordneten Substituenten eine Winkelung von 15° vorliegt.

Für präparative Mitarbeit danken wir den Herren cand.-chem. *W. Kinza* und *G. Pilidis*. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer T-60 bzw. A-60 der Fa. Varian sowie HX 90 der Fa. Bruker. – IR-Spektren: IR-Spektrometer PE 457.

σ -Komplexe **2** von 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen **1**

Allgemeines: Es werden jeweils äquimolare (10 mmol) Mengen **1** und Brom bzw. Chlor eingesetzt: 2.85 g 1,3,5-Tripyrrolidino- (**1a**), 2.07 g 1,3,5-Tris(dimethylamino)- (**1b**), 3.28 g Tripiperidino- (**1c**) und 3.33 g Trismorpholinobenzol (**1d**) und 1.6 g Brom bzw. ca. 0.7 g Chlor in 4.5 ml absol. Chloroform (hierzu leitet man in absol. Chloroform Chlor ein, titriert die Lösung und nimmt die 10 mmol Chlor entsprechende Menge). Alle Umsetzungen erfolgen unter Reinstickstoff.

Man läßt zu der Lösung von **1** in 50 ml absol. Chloroform bei -55°C langsam unter Rühren das in 20 ml absol. Chloroform gelöste Brom bzw. die eingestellte Chlor/Chloroform-Lösung tropfen, wobei sich an der Eintropfstelle die Lösung sofort dunkelrot färbt. Anschließend fällt man den σ -Komplex durch langsames Zutropfen von insgesamt 40 ml absol. Diethylether unter Rühren und weiterem Kühlen aus und saugt ihn über eine Vakuumfritte in der Kälte ab. Für weitere Umsetzungen sind die so erhaltenen Rohprodukte genügend rein. Eine Reinigung ist durch Lösen in absol. Chloroform und erneutes Ausfällen mit absol. Diethylether möglich, zum Teil auch durch Umkristallisieren aus Acetonitril (Tab. 3).

1-Brom-1-ethyl-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylium-bromid (2f): Wie vorstehend beschrieben aus 3.13 g (10 mmol) 1-Ethyl-2,4,6-tripyrrolidinobenzol (**1f**), jedoch in 20 ml absol. Methylenchlorid und mit 1.6 g (10 mmol) Brom in 10 ml absol. Methylenchlorid bei -70°C. Ausfällen mit Diethylether unter Kühlung und Trocknen i. Hochvak. (s. Tab. 3).

2,4,6-Tripyrrolidino-1-thiocyanatocyclohexadienylium-thiocyanat (2g): 0.97 g (10 mmol) Kalium-thiocyanat und 0.80 g (5 mmol) Brom werden in 20 ml Diethylether ca. 30 min bei 0°C in einem verschlossenen Kolben gerührt (bis die Lösung zitronengelb gefärbt ist). Das ausgefallene Kaliumbromid wird über eine Vakuumfritte abgetrennt, die vollkommen salzfreie Dirhodanlösung läßt man schnell bei 0°C zu 1.43 g (5 mmol) 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol (**1a**) in 10 ml absol. Methylenchlorid tropfen, fällt **2g** sofort mit 80 ml Diethylether aus, saugt über eine Vakuumfritte ab und trocknet i. Hochvak. (s. Tab. 3).

Anionenaustausch

a) Zu der Lösung von 4.45 g (10 mmol) 1-Brom-2,4,6-tripyrrolidinocyclohexadienylium-bromid (**2a**) in 40 ml absol. Chloroform läßt man bei Raumtemp. die Lösung von 1.95 g (0.01 mol) Silber-tetrafluoroborat in 20 ml absol. Acetonitril tropfen, wobei aus der dunkelroten Lösung sofort Silberbromid ausfällt, das nach 30 min abgesaugt wird. Das Filtrat wird einrotiert, der Rückstand

Tab. 3. σ -Komplexe 2 von 1,3,5-Tris(dialkylamino)benzolen 1

	-cyclohexadienylum-	Ausb. g (%)	Schmp. (°C)	Form	Summenformel (Molmasse)		Analyse				
						C	H	Br	Cl	N	S
2a	1-Brom-2,4,6-tripyrroldi- no-...-bromid	4.0 (90)	100–105 (Zers.)	rote Kristalle	[C ₁₈ H ₂₇ BrN ₃]Br (445.3)	Ber. 48.55 6.12 35.90 Gef. 48.37 6.23 35.99	9.44 9.25				
2a'	1-Brom-2,4,6-tripyrroldi- no-...-tetrafluoroborat	2.8 (62)	172 (Zers.)	schwarzrote Kristalle	[C ₁₈ H ₂₇ BrN ₃]BF ₄ (452.2)	Ber. 47.81 6.02 17.67 Gef. 47.58 6.54 18.04	9.30 9.26				
2b	1-Brom-2,4,6-tris(dimethyl- amino)...-bromid	3.6 (100)	158–159 (Zers.)	ziegelrote Kristalle	[C ₁₂ H ₂₁ BrN ₃]Br (367.1)	Ber. 39.26 5.77 43.53 Gef. 39.25 5.87 43.64	11.45 11.24				
2c	1-Brom-2,4,6-tripiperi- dino-...-bromid	4.8 (98)	200 (Zers.)	rote Kristalle	[C ₂ H ₃ BrN ₃]Br (457.3)	Ber. 51.76 6.83 32.80 Gef. 51.62 5.70 32.63	8.62 8.40				
2d	1-Brom-2,4,6-trimorpholi- no-...-bromid	4.9 (100)	150–155 (Zers.)	braunrote Kristalle	[C ₁₈ H ₂₇ BrN ₃ O ₃]Br (493.3)	Ber. 43.83 5.52 32.40 Gef. 41.73 5.55 32.22	8.52 7.85				
2e	1-Chlor-2,4,6-tripyrroldi- no-...-chlorid	3.4 (95)	ab 75 (Zers.)	hellrote Kristalle	[C ₁₈ H ₂₇ ClN ₃]Cl (356.3)	Ber. 60.67 7.64 Gef. 59.33 7.45	19.90 11.79 17.92 12.44				
2e'	1-Chlor-2,4,6-tripyrroldi- no-...-tetrafluoroborat	1.1 (78)	131–134 (78)	tiefrote Pulver	[C ₁₈ H ₂₇ ClN ₃]BF ₄ (407.7)	Ber. 53.03 6.68 Gef. 52.07 7.04	8.70 10.31 8.08 10.95				
2f	1-Brom-1-ethyl-2,4,6-tri- pyrroldino-...-bromid	4.2 (89)	102–103	rote Kristalle	[C ₂₀ H ₃₁ BrN ₃]Br (473.3)	Ber. 50.75 6.60 33.77 Gef. 50.36 6.68 34.00	8.88 8.34				
2g	2,4,6-Tripyrroldino-1-thio- cyanato-...-thiocyanat	1.72 (86)	102	orangerote Kristalle	[C ₁₉ H ₂₇ N ₄ S]SCN (401.6)	Ber. 59.81 6.78 Gef. 59.18 6.97	17.44 15.97 16.46 15.97				

Tab. 4. 1-Halogen-2,4,6-tris(dialkylamino)benzole 4

	-benzol	Ausb. g (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse Br Cl	N S
4a	1-Brom-2,4,6-tri-pyrrolidino-	1.75 (48)	130 (ab 170 Sintern)	$C_{18}H_{26}BrN_3$ (364.3)	Ber. 59.34 7.20 21.93 Gef. 59.17 7.17 22.21	11.54 11.51		
4b	1-Brom-2,4,6-tris-(dimethylamino)-	2.85 (99)	117 – 118 (aus Methanol mit Ether)	$C_{12}H_{26}BrN_3$ (286.2)	Ber. 50.34 7.04 27.92 Gef. 50.50 7.05 27.70	14.68 14.79		
4c	1-Brom-2,4,6-tri-piperidino-	2.83 (70)	132 – 135 (aus Acetonitril)	$C_{21}H_{32}BrN_3$ (406.4)	Ber. 62.06 7.94 19.65 Gef. 62.40 7.87 19.48	10.35 10.21		
4d	1-Brom-2,4,6-tri-morpholino-	2.92 (71)	170 – 180 (Zers.) (aus Acetonitril)	$C_{18}H_{26}BrN_3O_3$ (412.3)	Ber. 52.43 6.36 19.38 Gef. 52.73 6.33 19.45	10.20 9.98		
4e	1-Chlor-2,4,6-tri-pyrrolidino-	1.0 (31)	110 (aus Petrolether)	$C_{18}H_{26}ClN_3$ (319.9)	Ber. 67.58 8.19 Gef. 67.74 8.18	11.08 13.13 10.96 13.16		
4g	2,4,6-Tripyrrolidino-1-thiocyanato-	1.4 (41)	91 (aus Tetrachlorkohlenstoff)	$C_{19}H_{26}N_4S$ (342.5)	Ber. 66.63 7.65 Gef. 66.65 7.71	16.36 9.37 16.35 9.30		

mit Chloroform aufgenommen und das *1-Brom-2,4,6-triptyrrolidinocyclohexadienylum-tetrafluoroborat* (**2a'**) mit Ether ausgefällt, das für die Elementaranalyse aus Chloroform mit Ether umgefällt wurde (s. Tab. 3).

b) Wie vorstehend beschrieben, erhält man aus 1.5 g (4.2 mmol) 1-Chlor-2,4,6-triptyrrolidinocyclohexadienylum-chlorid (**2e**) und 0.7 g (3.5 mmol) Silbertetrafluoroborat in 8.5 ml absol. Acetonitril *1-Chlor-2,4,6-triptyrrolidinocyclohexadienylum-tetrafluoroborat* (**2e'**) (s. Tab. 3).

Rückprotonierung von 1-Brom-2,4,6-triptyrrolidinobenzol (4a): In die Lösung von 1.0 g (2.74 mmol) **4a** in 20 ml absol. Chloroform leitet man bei -55°C langsam 2.74 mmol gasförmigen Bromwasserstoff (dargestellt aus Kaliumbromid und Phosphorsäure/Diphosphorpentoxid), wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Nach Einengen bis auf ca. 5 ml wird 1-Brom-2,4,6-triptyrrolidinocyclohexadienylum-bromid (**2a**) mit Diethylether ausgefällt. Ausb. 1.1 g (90%) rote Kristalle, Schmp. 101°C . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt dieselben Signale wie die aus **1a** und Brom erhaltene Verbindung (s. Tab. 1).

1-Halogen-2,4,6-tris(dialkylamino)benzole 4

Allgemeines: Zu den Lösungen von 10 mmol σ -Komplex **2** = 4.45 g **2a**, 3.67 g **2b**, 4.87 g **2c**, 4.93 g **2d**, 3.56 g **2e**, 4.02 g **2g** in jeweils 20 ml Methanol gibt man bei -70°C unter Rühren auf einmal eine Lösung von 0.55 g (10 mmol) Natriummethanolat. Die farblosen Niederschläge werden abfiltriert, zum Teil umkristallisiert und mit -70°C kaltem Methanol gewaschen (s. Tab. 4).

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung der σ -Komplexe: Man lässt bei -55°C innerhalb 15 min unter Feuchtigkeitsausschluß (P_2O_5 -Rohr) zu den Lösungen von jeweils 2.5 mmol hochgereinigtem Tris(dialkylamino)benzol **1** (0.715 g **1a**, 0.52 g **1b**, 0.79 g **1c**, 0.83 g **1d**) in 5 ml Deuteriochloroform eine Lösung von jeweils 0.4 g (2.5 mmol) Brom in 5 ml Deuteriochloroform (die Raumtemp. besitzt) tropfen (50 ml Einhalskolben), füllt die dabei entstehenden dunkelroten Lösungen in vorgekühlte NMR-Rohre und misst sofort (A). Weitere Messungen werden nach mehrstündigem Stehenlassen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt:

Messung A: Alle Ansätze zeigen das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der reinen 1-Brom-2,4,6-tris(dialkylamino)cyclohexadienylum-bromide (**2a–d**).

Messung B: Nach 2 h bei -55°C : Keine Änderung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Messung C: Nach 2 h bei -55°C und 3 h bei $+25^{\circ}\text{C}$: **2a–c** liegen unverändert vor; der Ansatz von 1-Brom-trimorpholinobenzol (**1d**) zeigt neben den Protonen-Signalen des σ -Komplexes **2d** auch NH-Signale bei $\delta = 7.2$.

Messung D: Nach 2 h bei -55°C und 18 h bei $+25^{\circ}\text{C}$: **2a** und **b** liegen weitgehend unverändert vor, während die Protonen-Signale von **2c** und **d** nicht mehr erscheinen.

Messung E: Nach 2 h bei -55°C und 1 Woche bei $+25^{\circ}\text{C}$: Keine wesentliche Änderung gegenüber Messung D.

Literatur

- ¹⁾ XIV. Mitteil.: F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller und W. D. Stohrer, Tetrahedron **34**, 2409 (1978).
- ²⁾ W. Seufert, Dissertation, Univ. Stuttgart 1976.
- ³⁾ F. Effenberger, K. E. Mack, K. Nagel und R. Niess, Chem. Ber. **110**, 165 (1977); dort zusammenfassende Literaturhinweise.
- ⁴⁾ G. A. Olah, H. C. Lin und Y. K. Mo, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3667 (1972).
- ⁵⁾ V. I. Mamtyuk, A. I. Rezvukhin, A. V. Detsina, V. I. Buraev, I. S. Isaev, und V. A. Koptyug, Zh. Org. Khim. **9** (11), 2429 (1973) [Chem. Abstr. **80**, 47056 q (1974)].
- ⁶⁾ E. Baciocchi, G. Illuminati, G. Sleiter und F. Stegel, J. Am. Chem. Soc. **89**, 125 (1967).
- ⁷⁾ J. Marton, Acta Chem. Scand. **23**, 3321, und 3329 (1969) [Chem. Abstr. **72**, 89505 a, und b (1970)].

- ⁸⁾ E. Groenstein jr., und F. C. Schmalstieg, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5084 (1967).
- ⁹⁾ P. Menzel und F. Effenberger, Angew. Chem. **84**, 954 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 922 (1972).
- ¹⁰⁾ W. D. Stohrer und W. W. Schoeller, Dissertationen, Univ. Stuttgart 1969.
- ¹¹⁾ D. Lloyd und H. McNab, Angew. Chem. **88**, 496 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 459 (1976).
- ¹²⁾ M. Bögemann, S. Pedersen, O.-E. Schultz und H. Söll, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 859, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- ¹³⁾ E. C. Pouchert, The Aldrich Library of Infrared Spectra, S. 835, Aldrich Chem. Co., Milwaukee 1970.
- ¹⁴⁾ F. Effenberger und R. Niess, Angew. Chem. **79**, 1100 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1067 (1967).
- ¹⁵⁾ J. J. Stezowski, unveröffentlichte Versuche.

[267/78]