

Diss. Nr. 4695

**Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus
der nukleophilen aromatischen
Substitutionsreaktionen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

PETER SCHMID
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 5. Dezember 1943
von Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Zollinger, Referent
Prof. Dr. G. Geier, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1971

5. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit befassen wir uns mit einigen Eigenschaften des Additions-Eliminations-Mechanismus, die für die Reaktion von Aminen mit Nitro-, Cyano- etc. aktivierten aromatischen Substraten wesentlich sind. Wir diskutieren insbesondere die Bedeutung des Verhältnisses k_2/k_{-1} (Verhältnis der Geschwindigkeit des Uebergangs des Zwischenproduktes zu den Produkten zur Geschwindigkeit des Zerfalls zurück zu den Edukten), dessen Grösse über das Auftreten von Basenkatalyse bestimmt.

Im zweiten Teil beschreiben wir eine Temperatur-Sprung-Untersuchung der Reaktion von aliphatischen Aminen mit 1,3,5-Trinitrobenzol in 10% Dioxan/90% Wasser: Diese Systeme sind durch drei Relaxationszeiten, τ_1 , τ_2 und τ_3 charakterisiert. τ_1 ist eine Folge der Meisenheimer-Komplex-Bildung zwischen dem Trinitrobenzol und dem Amin. τ_2 geht auf die Bildung eines Oxyhydroxylamins durch nukleophilen Angriff des Amins auf eine Nitrogruppe zurück. τ_3 schliesslich ist durch Meisenheimer-Komplex-Bildung zwischen Trinitrobenzol und Hydroxylion verursacht. Aus den Relaxationszeiten haben wir die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der verschiedenen Reaktionen berechnet: Die Geschwindigkeiten der Meisenheimer-Komplex-Bildung stehen in Uebereinstimmung mit der bekannten Tatsache, dass sekundäre aliphatische Amine in nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen stärker nukleophil sind als primäre Amine von vergleichbarer Basizität. Die Zerfallsgeschwindigkeiten der Meisenheimer-Komplexe von primären und sekundären Aminen sind ungefähr gleich gross. Diesen Befund erklären wir als Folge von intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen zu den ortho-Nitrogruppen. Meisenheimer-Komplexe mit primären Aminen scheinen im allgemeinen 20 - 25 mal, solche mit sekundären Aminen 1 - 5 mal saurer zu sein als die entsprechenden Ammoniumionen. Wir erklären auch dies als eine Wirkung von intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Im dritten Teil analysieren wir die Faktoren, die das Auftreten von Basenkatalyse in nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen mit Aminen beeinflussen. Wir erklären die bekannte, doch kaum verstandene Tatsache, dass solche Reaktionen mit sekundären Aminen sehr oft, mit primären Aminen im allgemeinen nicht basenkatalysiert sind, auch wieder als Folge einer Wirkung von intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen zu den ortho-Nitrogruppen. Wir beschreiben Versuche, die wir unternommen haben, um diese Hypothese zu prüfen: Die Reaktion von n-Butylamin mit 2-Cyano-4-nitro-diphenyläther - einem Substrat, in dem keine Wasserstoffbrücken-Bindungen zum ortho-Substituenten zu erwarten sind - scheint tatsächlich basenkatalysiert zu sein. Dieses Resultat unterstützt unsere Theorie.

Im vierten Teil befassen wir uns mit dem Einfluss von CT-Komplex-Bildung auf den Mechanismus von nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen: In den Systemen Pikrylchlorid und Anilin, bzw. N-Methylanilin in Acetonitril lässt sich kein Einfluss von CT-Komplex-Bildung auf die Kinetik der Aminolysereaktion feststellen. Wir zeigen im weiteren, dass die Feststellung, sekundäre Amine seien bessere Nukleophile als primäre, offenbar für aromatische Amine nicht gilt. N-Methylanilin reagiert mit Substraten, die keinen oder nur einen Substituenten in ortho-Stellung zur Abgangsgruppe tragen, 10 - 50 mal langsamer als Anilin. Mit Substraten, die zwei ortho-Nitrogruppen tragen, reagiert N-Methylanilin mehr als 5000 mal langsamer als Anilin, - eine Tatsache, die in der Literatur bisher kaum beachtet wurde. Wir nehmen an, dass in allen Fällen sterische Hinderung des nukleophilen Angriffs für diesen Effekt verantwortlich ist.