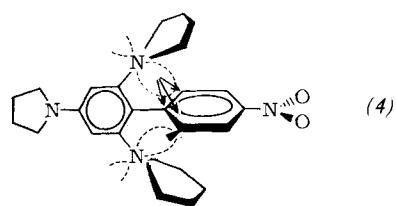


Intramolekularer Ladungsübergang bei Dialkylamino-nitrobiphenylen^[1]

Von Ewald Daltrozzo, Franz Effenberger
und Peter Fischer^[1]

Die tiefen Farben der in der vorstehenden Mitteilung^[2] beschriebenen neuen Biaryle muß einem Charge-transfer-(CT)-Übergang zugeschrieben werden. Da die Absorption im Bereich von $7.5 \cdot 10^{-4}$ bis $7.5 \cdot 10^{-6}$ mol/l konzentrationsunabhängig ist, kann diese CT-Wechselwirkung nicht intermolekularen Ursprungs sein. Wesentliche Voraussetzung für die Deutung von intramolekularen Ladungsübergängen ist die Kenntnis der Molekülgeometrie; über die Struktur der Biphenyle (1) bis (3) geben die ¹H-NMR-Spektren Auskunft.

Signal um -0.14 ppm. Das zeigt, wie empfindlich die NMR-Signale bereits auf kleine Strukturänderungen reagieren. Die hohe Lagekonstanz der $\text{H}^{3,5}$ -Signale von



(2a) bis (2f) bei unterschiedlich stark elektronenaffinen Nitrophenyl-Partnern deuten wir daher als Beweis dafür,

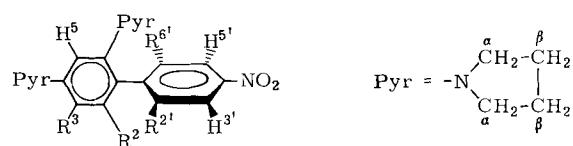
Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten und längstwellige UV-Absorptionen der Biphenyle (1) bis (3).

	R ²	R ³	R ^{2'}	R ^{6'}	NMR (τ -Werte); 0.5 M in $DCCl_3$, int. TMS				λ_{max} (nm); (ε_{max}) [b]
	Pyr	CH ₃	NO ₂	NO ₂	Pyr, β -H [a]	Pyr, α -H [a]	H ^{3,5}	H ^{3',5'}	
(1a)					8.28 (o) 8.05 (p)	7.22 (o) 6.73 (p)		3.57	1.19 548.5; (3520)
(2a)	Pyr	H	NO ₂	NO ₂	8.30 (o) 7.99 (p)	7.26 (o) 6.65 (p)		4.01	1.26 561.5; (5750)
(2b)	Pyr	H	CN	NO ₂	8.29 (o) 7.99 (p)	7.23 (o) 6.63 (p)	3.97 H ³ 1.36 H ^{5'} 1.19		532.5; (5940)
(2c)	Pyr	H	COOCH ₃	NO ₂	8.32 (o) 7.99 (p)	7.28 (o) 6.65 (p)		4.01	1.31 530.5; (5660)
(2d)	Pyr	H	COOH	NO ₂	8.22 (o) 7.96 (p)	7.14 (o) 6.65 (p)	3.97 H ³ 1.41 H ^{5'} 1.28		466 : (3480)
(2e)	Pyr	H	H	NO ₂	8.31 (o) 7.99 (p)	7.26 (o) 6.65 (p)		4.01 H ³ 1.32 H ^{5'} 1.71 H ² 2.31	510.5; (5790)
(2f)	Pyr	H	H	CN	8.31 (o) 7.99 (p)	7.24 (o) 6.64 (p)	3.99 H ³ 1.52 H ^{5'} 1.70 H ² 2.32		472 ; (6230)
(3a)	H	H	NO ₂	NO ₂	8.23 (o) 7.98 (p)	7.09 (o) 6.65 (p)	H ² 3.14 H ³ 3.61 H ⁵ 3.93	1.32	533 ; (5960)

[a] (o) bezeichnet die Pyrrolidino-Substituenten in 2- und 6-, (p) die in 4-Stellung zur Biphenylverknüpfung; als Signallage ist jeweils das Zentrum des charakteristischen Multipletts angegeben.
 [b] 7.5×10^{-5} M in CH₃CN.

In (1a) und (2a) bis (2f) sind die Signale der *ortho*-verglichen mit denen der *para*-Pyrrolidinoreste um ca. 0.30 ppm (äußere Methylenprotonen) und 0.60 ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$) zu höherem Feld verschoben (Tabelle 1). Erhöhte Abschirmung aufgrund sterischer Resonanzhindernung durch den Nitrophenylsubstituenten^[2] reicht als Erklärung für die starke Verschiebung zumal der $\beta\text{-CH}_2$ -Wasserstoffe nicht aus^[3]; vielmehr ist anzunehmen, daß die ortho-ständigen Dialkylaminogruppen weit in das diamagnetische Anisotropiefeld des Nitrobenzols hineinragen. Die charakteristisch strukturierten Methylen-Multipletts sind dennoch nicht stärker aufgespalten; dies bedingt eine im zeitlichen Mittel symmetrische Einstellung der NR₂-Reste relativ zur Ebene des Nitroaromatens (4).

Die COOH-Funktion in (2d) kann eine H-Brücke zu den *ortho*-Dialkylamino-Stickstoffen ausbilden: Verringerung der Elektronendichte am N-Atom verschiebt das N—CH₂—



daß zwischen den beiden aromatischen Teilsystemen im Grundzustand keine signifikante Wechselwirkung besteht.

In jüngster Zeit sind mehrere Arbeiten über intramolekulare CT-Komplexe erschienen^[4]; bei Biphenylen ist eine intramolekulare CT-Wechselwirkung bislang nicht beobachtet worden. Für den intramolekularen Ursprung der längstwelligen Absorption von (1) bis (3) spricht auch die gute Konstanz der Bandenlage bei (2a) in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 2).

Die Beimischung von contact charge transfer in chlorierten Kohlenwasserstoffen führt zu einer bathochromen Verschiebung. Die, verglichen mit CCl_4 , sehr viel ausgeprägtere Donor-Eigenschaft von CH_2Cl_2 wird auch gegenüber Tetracyanäthylen beobachtet^[6]. Für eine Wechselwirkung des Aminosystems mit den Halogenmethanen als Aczeptoren wäre die umgekehrte Abstufung zu erwarten^[7].

[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dr. P. Fischer

Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14-18

Dr. E. Daltrozzi
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Die Abstufung der Bandenlage, einmal in der Reihe $(2a) \rightarrow (1a) \rightarrow (3a)$ [561.5, 548.5, 533 nm], zum andern von $(2a)$ bis $(2f)$, zeigt, daß die Elektronendichte im Amino- und die Elektronenaffinität im Acceptor-Teilsystem bestimmt sind für die Energie des CT-Übergangs; eine einfache Korrelation mit den $E_{1/2}^{\text{red}}$ -Werten der Nitroaromaten finden wir jedoch nicht.

[8] R. Pariser u. R. G. Parr, J. Chem. Phys. 21, 466, 767 (1953); J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. 49, 1375 (1953).

[9] Parametersatz: F. Dörr, G. Hohlneicher u. S. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 806 (1966).

[10] Für das Rechenprogramm danken wir Dr. G. Hohlneicher und Dr. S. Schneider. Die Rechnungen wurden an der TR 4-Anlage des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Tabelle 2. Lage der Absorptionsbanden von $(2a)$ in verschiedenen Lösungsmitteln.

	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	Dioxan	Dimethoxyäthan	CH ₂ Cl ₂	Aceton	CH ₃ CN	CH ₃ OH
E_T -Wert [5]	31.2	32.5	36.0	38.2	41.1	42.2	46.0	55.5
$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	17900	17600	18000	18000	17000	17900	17800	18000
$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ (cm ⁻¹)	3730	3930	4620	5010	4620	5090	5090	5250
ϵ_{max}	7240	7030	5720	5740	6300	5690	5750	5560

Zur Deutung des Ladungsübergangs sind verschiedene Möglichkeiten abzuwägen:

- a) Wechselwirkung zwischen dem n-Elektronenpaar eines *ortho*-Nitro-Sauerstoffatoms und Orbitalen an C-2 und C-6 im Aminoaromaten,
- b) direkte Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der *ortho*-Pyrrolidino-Stickstoffatome vor allem mit den Positionen 1', 2' und 6' im Nitroaromaten [siehe (4)],
- c) „normaler“ Ladungsübergang vom elektronenreichen Amino- in das elektronenaffine Nitro-Teilsystem (Überlappung der p_z-Orbitale des einen Aromaten mit σ-Orbitalen der Bindungen 1–2 und 1–6 des anderen Aromaten).

Dotation des Aminoaromaten in die *ortho*-Nitrogruppen nach a) ist unwahrscheinlich, da aufgrund der Orbitalsymmetrie in keinem der an langwelligen Übergängen beteiligten Molekülorbitale bindende Wechselwirkung möglich ist. Modellrechnungen nach dem PPP-Verfahren^[8] geben die längstwellige Absorption bereits ohne Berücksichtigung von b) und ohne spezielle Parameterjustierung^[9] in Lage wie Intensität gut wieder^[10], wobei die hyperkonjugative σ-π-Wechselwirkung nach c) durch Einführung von Pseudo-π-Zentren berücksichtigt wird. Danach wird beim ersten Elektronenübergang (CT-Bande) Ladung vor allem von den *ortho*-Stickstoffatomen und von C-1 im Aminoaromaten auf C-1' und die o-NO₂-Gruppen übertragen.

Der relative Anteil der Möglichkeiten b) und c) am Ladungsübergang wird sich abschätzen lassen, sobald Biphenyle mit Dialkylaminoresten zugänglich sind, die eine andere Abstufung zwischen N-Basizität und π-Elektronendichte im aromatischen System aufweisen.

Eingegangen am 17. Mai 1971 [Z 443b]

[1] Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

[2] F. Effenberger, K. Nagel u. W. Agster, Angew. Chem. 83, 619 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 8 (1971).

[3] Der wesentlich sperrigere Isopropylrest bewirkt eine Verschiebung zu höherem Feld von nur 0.25 (α-H) oder 0.07 ppm (β-H); wegen der stark anisotropen NO₂-Gruppen ist zudem paramagnetische Verschiebung zu erwarten.

[4] K. Mutai, Tetrahedron Lett. 1971, 1125; H. A. H. Craenen, J. W. Verhoeven u. Th. J. de Boer, ibid. 1970, 1167; Übersicht über ältere Literatur: R. Foster: Organic Charge Transfer Complexes. Academic Press, London 1969, S. 78.

[5] Ch. Reichardt u. K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 11, 1 (1969).

[6] R. X. Ewall u. A. J. Sonnessa, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2845 (1970).

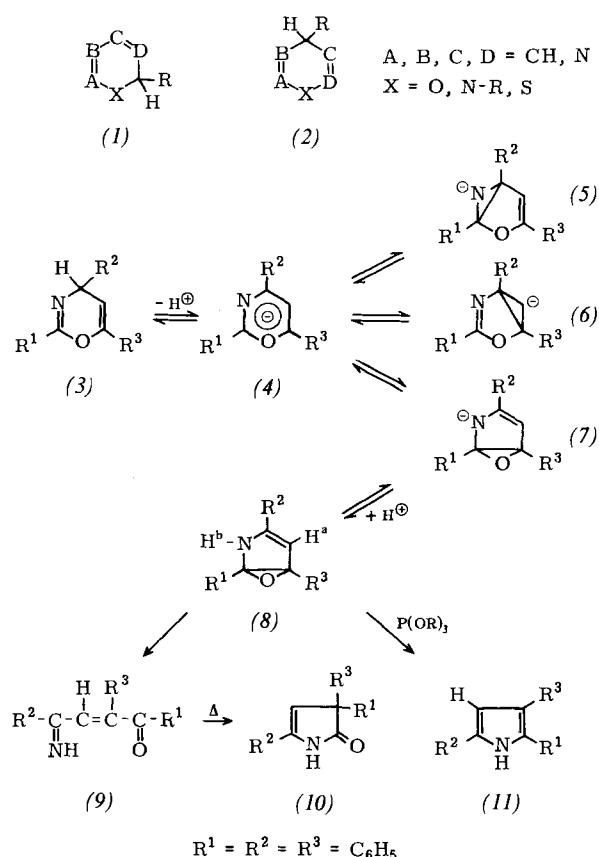
[7] K. M. C. Davis u. M. F. Farmer, J. Chem. Soc. B 1968, 859.

Synthese eines 6-Oxa-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-ens. – Heterocyclische 8-π-Systeme als reaktive Zwischenstufen^[**]

Von Richard R. Schmidt^[*]

Cyclisch konjugierte, planare 4n-π-Systeme sind durch Resonanz destabilisiert, sind nach Breslow^[11] antiaromatic. Die elektronische Destabilisierung verleiht diesen Systemen eine hohe Reaktivität und macht sie zu interessanten Zwischenstufen.

Besonders vorteilhafte Modelle für das antiaromatische Verhalten sind möglichst kleine, planare Systeme mit Bin-



[*] Doz. Dr. Richard R. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.